

Zur Kenntnis
der Phosphidoschwefelsäuren

von

HANSJÖRG BIPP

1960



Zur Kenntnis der Phosphidoschwefelsäuren

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Hansjörg Bipp
aus
Lindau
September 1960



Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. M. SCHMIDT

2. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon WIBERG

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 1960

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit
gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554014_0019

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Aufgabenstellung =====	1
B. Beschreibung der Ergebnisse =====	2
I. Geschichtlicher Überblick und Literatur	2
II. Theoretische Voraussetzungen zur Bildung von Schwefelsäuren der Wasserstoffverbin- dungen der 5. Hauptgruppe	3
1. Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Amine	3
2. Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Amine	5
3. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Amine	6
4. Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Hydro- xylamine bzw. Aminoxyde	6
5. Einwirkung von Sulfiten auf Nitrover- bindungen	7
III. Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Phosphine	8
IV. Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Phosphine	10
V. Experimentelle Ergebnisse	11
1. Umsetzungen von Phosphorwasserstoff mit Schwefeltrioxyd	12
2. Umsetzungen von Phosphorwasserstoff mit Chlorschwefelsäure	16
3. Redoxreaktionen zwischen Mono-, Di- und Triphenylphosphin mit Schwefeltrioxyd, sowie Phenyldichlorphosphin und Diphenyl- chlorphosphin mit Schwefeltrioxyd	18
a. Phenylphosphin und Schwefeltrioxyd	18
α. Umsetzungen von Phenylphosphin mit Schwefelsäureanhydrid ohne Lösungs- mittel bei -180° C	18
β. Umsetzungen von Schwefelsäureanhydrid mit Phenylphosphin in Frigen 11 als Lösungsmittel	20

	Seite
b. Diphenylphosphin und Schwefeltrioxyd	21
α. Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Diphenylphosphin ohne Lösungsmittel	21
β. Untersuchung einer quantitativen Redoxreaktion zwischen Diphenylphosphin und Schwefeltrioxyd in Frigen	22
c. Triphenylphosphin und Schwefeltrioxyd	23
d. Schwefeltrioxyd und Phenyldichlorphosphin bzw. Diphenylchlorphosphin	24
α. Quantitative Untersuchungen über die Redoxreaktion von Phenyldichlorphosphin und Schwefeltrioxyd	24
β. Quantitative Untersuchungen über die Redoxreaktion zwischen Diphenylchlorphosphin und Schwefeltrioxyd	25
e. Isolierung und analytische Bestätigung der Schwefelsäureanhydridaddukte an Diphenylphosphin, Phenylphosphin, Triphenylphosphin, Phenyldichlorphosphin und Diphenylchlorphosphin	25
α. Darstellung und quantitative Analyse des stöchiometrischen Adduktes $(C_6H_5)_2PH \cdot SO_3$	26
β. Darstellung und quantitative Analyse des stöchiometrischen Adduktes $C_6H_5PH_2 \cdot SO_3$	28
γ. Darstellung des stöchiometrischen Adduktes $(C_6H_5)_3P \cdot SO_3$	28
δ. Darstellung und Analyse des stöchiometrischen Adduktes $(C_6H_5)_2PCl \cdot SO_3$	29
ε. Darstellung und quantitative Analyse eines stöchiometrischen Adduktes $C_6H_5PCl_2 \cdot SO_3$	29
f. Darstellung von Diphenylphosphidoschwefelsäure, deren Alkylestern, Silylestern und Salzen	29
g. Darstellung der Phenylphosphidoschwefelsäure, ihrer Alkyl- und Silylester sowie ihrer Salze	33
h. Darstellung und Analyse von Diphenylphosphidoschwefelsäure aus SO_3 und Diphenylphosphin in Äther	36
i. Versuche zur Darstellung der Diphenylphosphidoschwefelsäure aus Diphenylphosphinlithium und Chlorschwefelsäure	38

	Seite
C. Beschreibung der Versuche =====	39
I. Darstellung der Ausgangsmaterialien	39
1. Reinigung des Stickstoffs	39
2. Darstellung von Phosphinen	40
a. Darstellung von Phosphorwasserstoff PH_3	40
α . Durch Disproportionierung aus weißem Phosphor mit Kalilauge	40
β . Durch Umsetzung von Phosphoniumjodid mit Kalilauge	41
b. Phenylphosphin	41
c. Diphenylphosphin	42
d. Triphenylphosphin	43
3. Darstellung von Natriumamalgam	43
4. Darstellung von Quecksilberdiphenyl	43
5. Darstellung von Lithiumalanat	43
6. Darstellung von Dioxan- SO_3 -Addukt	43
7. Darstellung einer Schwefeltrioxydlösung in Frigen oder Methylenchlorid	43
8. Darstellung von Butyllithium	44
9. Darstellung von Diphenylphosphinlithium	44
II. Analytische Verfahren	44
1. Quantitative Bestimmung von Chlor	44
2. Quantitative Bestimmung von Phosphor	44
3. Quantitative Bestimmung von Schwefel	45
4. Quantitative Bestimmung von Schwefel- trioxyd in Lösungen	45
5. Gehaltsbestimmung von Lithiumalanat- lösungen in Äther	45
6. Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff	45
7. Quantitative Bestimmung des Stickstoffs	45
III. Durchführung der Versuche	46
1. Umsetzungen von Phosphorwasserstoff mit Schwefeltrioxyd in verschiedenen Lösungsmitteln	46

	Seite
2. Umsetzung von Phosphorwasserstoff mit Chlorschwefelsäure	54
3. Untersuchungen über Redoxreaktionen zwischen Phenylphosphin und Schwefeltrioxyd und Diskussion eines Adduktes von Phenylphosphin an Schwefelsäureanhydrid	58
4. Untersuchungen über Redoxreaktionen zwischen Diphenylphosphin und Schwefeltrioxyd	63
5. Untersuchungen über die Redoxreaktion von Triphenylphosphin mit Schwefeltrioxyd	66
6. Quantitative Untersuchungen zu den Redoxreaktionen von Phenyldichlorphosphin und Diphenylchlorphosphin mit Schwefelsäureanhydrid	70
7. Isolierung und Analyse der Addukte von Schwefeltrioxyd an Phenylphosphin, Diphenylphosphin, Triphenylphosphin, Phenyldichlorphosphin und Diphenylmonochlorphosphin	73
8. Darstellung von Diphenylphosphidoschwefelsäure, deren Alkylestern, Silylestern und Salzen	84
9. Darstellung und Analyse von Phenylphosphidoschwefelsäure, deren Alkylestern, Silylestern und Salzen	94
10. Darstellung und Analyse von Diphenylphosphidoschwefelsäure aus Schwefeltrioxyd und Diphenylphosphin	101
11. Versuche zur Darstellung der Diphenylphosphidoschwefelsäure aus Diphenylphosphinlithium und Chlorschwefelsäure	102
D. Zusammenfassung =====	104
E. Literatur =====	108

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1958 bis Juli 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. M. Schmidt durchgeführt.

Für die Ratschläge und die Unterstützung, die mir von
Seiten

meines verehrten Lehrers,

Herrn Priv. Doz. Dr. M. S c h m i d t ,

stets zuteil wurden, möchte ich ihm meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon W i b e r g

darf ich an dieser Stelle nochmals für die großzügige Unterstützung der Arbeit mit Institutsmitteln danken.

Auch möchte ich mich hiermit nochmals bei den Herren cand. phil. Dieter Frisch, cand. phil. Klaus Körzendörfer, cand. chem. Alfred Engel und cand. chem. Franz Glienicki für ihre Hilfe bei den präparativen Arbeiten bedanken.

A. Aufgabenstellung

=====

Während die Amidoschwefelsäure, sowie ihre Salze und andere Derivate schon lange bekannt sind, gibt es bisher eine entsprechende Sulfonsäure des zum Ammoniak homologen Phosphorwasserstoffs noch nicht.

Es war die Aufgabe vorliegender Arbeit, die Existenzmöglichkeit einer reinen Phosphidoschwefelsäure bzw. von am Phosphoratom substituierten Phosphidoschwefelsäuren nachzuprüfen. Zu diesem Zweck sollte das Verhalten von Phosphorwasserstoff und substituierten Phosphinen gegenüber Schwefeltrioxyd und Chlorschwefelsäure unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht werden.

Im folgenden wird beschrieben, in welchem Umfange die gestellte Aufgabe gelöst wurde.

B. Beschreibung der Ergebnisse

=====

I. Geschichtlicher Überblick und Literatur

Für die im Jahre 1887 durch F. RASCHIG ¹ erstmals dargestellte Amidoschwefelsäure $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, ihre alkyl- und arylsubstituierten Derivate, die sogenannten Sulfamidsäuren, sowie deren Ester kennt man eine ganze Reihe von Darstellungsverfahren.

Im Gegensatz dazu kennt man bis heute analoge Verbindungen, die an Stelle von Stickstoff Phosphor enthalten, noch nicht. Selbst Hinweise auf missglückte Darstellungsversuche sind äußerst spärlich.

Phosphorwasserstoff PH_3 wurde im Jahre 1785 von P. GENGEMBRE ² entdeckt und im Jahre darauf von R. KIRWAN ³ bestätigt. Ebenso kennt man seit den Arbeiten von P. THÉNARD ⁴ aus dem Jahre 1815 bereits das Diphosphin P_2H_4 .

Die ersten und einzigen Versuche, Phosphorwasserstoff mit Schwefelsäureanhydrid umzusetzen, stammen von H. ROSE ^{5, 6} und B. AIMÉ ^{7, 8} aus den Jahren 1832 und 1835. H. ROSE fand, daß sich festes trockenes Schwefeltrioxyd nicht mit gasförmigem Phosphorwasserstoff verbindet.

Wird gasförmiger Phosphorwasserstoff über flüssiges Schwefeltrioxyd geleitet, so bildet sich Schwefeldioxyd und roter Phosphor in einer Redoxreaktion.

B. AIMÉ erhielt bei der Einwirkung von gasförmigem Phosphorwasserstoff auf flüssiges Schwefeltrioxyd gelbe Dämpfe, die sich an der Gefäßwandung niederschlagen und bei längerem Stehen violette Tropfen bilden, während das flüssige Schwefeltrioxyd eine indigoblaue Färbung annahm.

Wir wissen heute, daß die blaue Farbe von S_2O_3 ⁹⁻¹⁴ herrührt, das sich bildet, wenn man elementaren Schwefel in flüssigem Schwefeltrioxyd löst. Auch hier mußte also zur Bildung des Schwefels zuvor eine Redoxreaktion eingetreten sein, die jedoch von den Autoren nicht quantitativ verfolgt oder näher gedeutet wurde.

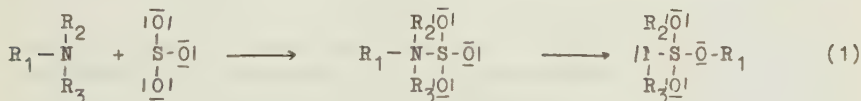
II. Theoretische Voraussetzungen zur Bildung von Schwefelsäuren der Wasserstoffverbindungen der 5. Hauptgruppe

Die prinzipiell möglichen Darstellungsweisen für Schwefelsäuren von Wasserstoffverbindungen der 5. Hauptgruppe sind bisher nur beim Stickstoff, dem ersten Element dieser Gruppe untersucht worden.

Im folgenden Abschnitt sollen die einzelnen Methoden dargestellt, ihre theoretischen Voraussetzungen erläutert und ihre Übertragbarkeit auf die im Periodensystem nächstfolgenden Gruppenelemente diskutiert werden.

1.) Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Amine

Die wohl älteste und einfachste Methode zur Darstellung von N-Schwefelsäuren ist die direkte Umsetzung von Ammoniak oder Aminen mit Schwefelsäureanhydrid. Als allgemeine Gleichung läßt sich formulieren:

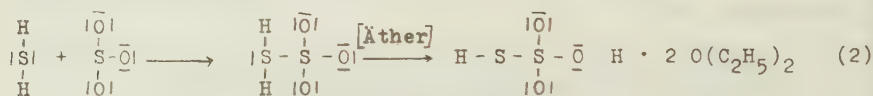


Man nimmt an, daß sich primär Schwefeltrioxyd als Lewisäure, charakterisiert durch das Vorhandensein einer Elektronenlücke am Schwefel, an das freie Elektronenpaar des Amins, das in diesem Fall als korrespondierende Lewisbase fungiert, anlagert. Man kennt eine große Anzahl solcher korrespondierender Säure-Basepaare, z.B. die Addukte von BF_3 15, 16, BH_3 17, 18, BCl_3 19, 20 und AlCl_3 21, 22 an Amine und Phosphine. Ist diese intermediäre Adduktbildung erfolgt, so kann unter der Annahme, daß es sich bei einem der Reste R_1 , R_2 oder R_3 um ein Wasserstoffatom handelt, dieses als Proton vom Stickstoff an den Sauerstoff wandern, woraus das Schwefelsäurederivat resultiert.

Bei stets gleich bleibendem Säurepartner SO_3 hängt die Bindefestigkeit der Addukte weitgehend davon ab, in welchem Maße das

freie Elektronenpaar der Lewisbase zur Bindungsbildung zur Verfügung steht. Nach W. BILTZ und E. KEUNECKE²³ sind Dipolmomente komplex zu addierender Molekeln ein Maß ihrer spezifischen Verwandtschaft. Diese Tatsache muß bei allen Umsetzungen, bei denen Säure-Baseaddukte im Sinne von Lewis intermediär auftreten, berücksichtigt werden.

M. SCHMIDT²⁴ konnte zeigen, daß bei tiefen Temperaturen eine genügend stabile Adduktbildung zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeltrioxyd erfolgt, um dann in Aether durch Protonenwanderung daraus das stabile Thioschwefelsäurediätherat zu erhalten:



War es möglich, Schwefelwasserstoff mit Schwefeltrioxyd unter Bildung von Thioschwefelsäure umzusetzen, so lag der Gedanke nahe, in Analogie dazu und zur bereits auf diesem Wege bekannt gewordenen Amidoschwefelsäure, aus Phosphorwasserstoff mit Schwefeltrioxyd Phosphidoschwefelsäure darzustellen.

Ein Vergleich der Dipolmomente der entsprechenden Wasserstoffverbindungen auf der einen sowie der Elektronegativitäten auf der anderen Seite ergibt wesentlich ungünstigere Verhältnisse in der 5. als in der 6. Hauptgruppe des Periodensystems.

Dipolmomente:

Wasserstoffverbindungen		elektrostat. Einheit
H ₂ O	25	1,98 · 10 ⁻¹⁸
H ₂ S	26	1,02 · 10 ⁻¹⁸
NH ₃	27	1,46 · 10 ⁻¹⁸
PH ₃	28	0,55 · 10 ⁻¹⁸

Elektronegativitäten:

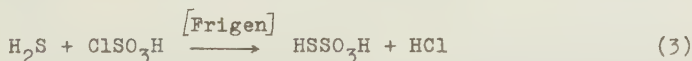
Element	Wert nach L. PAULING ²⁹
O	3,5
S	2,5
N	3,0
P	2,1
H	2,1

Daneben ist zu beachten, daß die Phosphine sich gegenüber den Aminen durch große Oxydationsempfindlichkeit auszeichnen. Dadurch erfordern auch die Experimente einen größeren Aufwand, da sie stets unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden müssen.

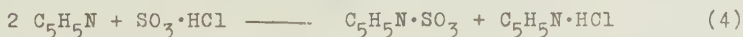
2.) Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Amine

Eine besonders variationsfähige Methode, reine Schwefelsäuren des Ammoniaks und der Amine darzustellen, bietet die Umsetzung der Amine mit Chlorschwefelsäure.

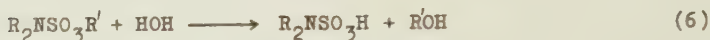
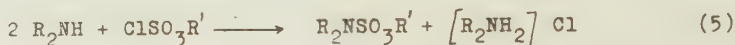
Chlorschwefelsäure reagiert bekanntlich in manchen Fällen so, als ob sie als einbasige starke Säure vorliegt. Ein gutes Beispiel dafür stellt die Thiolyse der Chlorschwefelsäure durch M. SCHMIDT und G. TALSKY ³⁰ dar:



Andererseits kann Chlorschwefelsäure Schwefelsäureanhydrid auch direkt auf Verbindungen mit einem freien Elektronenpaar übertragen. Sie reagiert in diesem Falle so, als ob es sich nur um ein Addukt von Schwefeltrioxyd an Chlorwasserstoff handelt, in dem HCl als die schwächere Lewisbase durch stärkere Elektronendonatoren ohne weiteres verdrängt werden kann ³¹⁻³³. So konnte z.B. P. BAUMGARTEN ³⁴ durch Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Pyridin N- Pyridiniumschwefelsäure erhalten:

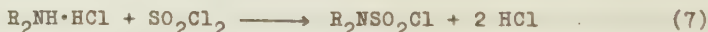


Verwendet man zur Umsetzung mit Aminen statt Chlorschwefelsäure deren Alkylester, so kommt man in eleganter Weise zu den Alkylestern der Sulfamidsäuren ³⁵, aus denen sich durch alkalische Hydrolyse leicht die freien Sulfamidsäuren darstellen lassen:



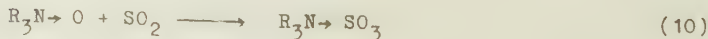
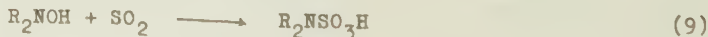
3.) Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Amine

Sulfamidsäuren lassen sich auch nach einem im Prinzip dem oben erwähnten Verfahren ganz ähnlichen Weg synthetisieren. Setzt man Sulfurylchlorid mit di-N-substituierten Aminhydrochloriden ^{36, 37, 38} im molaren Verhältnis um, so kommt man zu den Säurechloriden der Sulfamidsäuren. Durch einfache Hydrolyse mit schwachem Alkali (Sulfamidsäuren sind säureempfindlich) kommt man zu den Sulfamidsäuren:



4.) Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Hydroxylamine bzw. Aminoxyde

Zu Sulfamidsäuren kann man ferner gelangen durch Anlagerung von SO_2 an Hydroxylamine oder Aminoxyde ^{39, 40}:



In der aromatischen Reihe konnte E. BAMBERGER ⁴¹ z.B. aus Phenylhydroxylamin und gasförmigem Schwefeldioxyd Phenylsulfamidsäure isolieren.

5.) Einwirkung von Sulfiten auf Nitroverbindungen

Als letzte präoperativ wichtige Methode sei die Reduktion von Nitroverbindungen mit Sulfiten erwähnt ⁴². Sie ist von geringerem Interesse als die bisher beschriebenen Darstellungsweisen, da sie nur auf aromatische Nitroverbindungen anwendbar ist und naturgemäß monosubstituierte Sulfamidsäuren liefern kann:



Das entstehende Natriumhydrogensulfat verursacht saure Reaktion, die eine Zerstörung der Sulfamidsäuren bewirkt, deshalb setzt man neutrales Sulfit zu ⁴³.

Untersucht man die unter 1) - 5) beschriebenen Bildungsweisen für Sulfamidsäuren auf ihre eventuelle Anwendbarkeit zur Darstellung von analogen Phosphidoschwefelsäuren, so scheiden alle Wege, bei denen Anwesenheit von Wasser notwendig ist, von vornherein aus. Die zu erwartende große Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphidoschwefelsäuren setzt ein Arbeiten in absolut wasserfreiem Medium voraus.

Eine Bildung von Phosphidoschwefelsäuren aus den den Hydroxylaminen analogen Phosphinhydroxyden mit Schwefeldioxyd wäre nach dem heutigen Kenntnisstand bei tiefen Temperaturen zwar denkbar, leider sind aber in der Literatur bisher nur einige Phosphinoxyde höherer Aliphaten ⁴⁴, sowie Diphenylphosphinoxyd bekannt ⁴⁵.

Nach den Arbeiten von E. WIBERG und G. MÜLLER-SCHIEDMAYER ⁴⁶ ist der Grundkörper der Reihe:



nicht unstabilisiert zu isolieren. Ebenso wenig gelang es, Methyl- und Äthylphosphinoxyd zu isolieren. Alle drei Körper zerfallen

unter Bildung von festem Phosphorwasserstoff $(PH)_x$ und Wasser bzw. Methanol oder Aethanol. Da Phosphidoschwefelsäuren ihrerseits bei Zimmertemperatur in einer innermolekularen Redoxreaktion in Phosphonsäuren und Schwefeldioxyd zerfallen, wurde auch diese unter 4) aufgeführte Darstellungsweise nicht versucht.

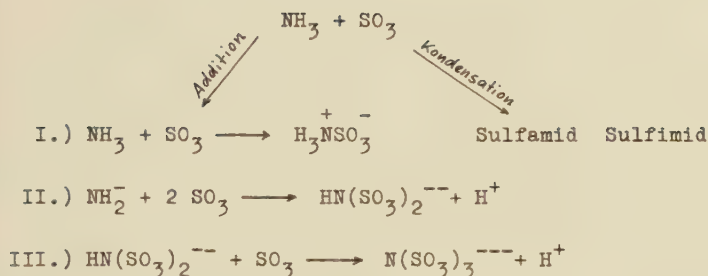
Es blieben danach für eine erfolgversprechende Durchführung der Versuche zur Darstellung der Phosphidoschwefelsäuren nur die beiden Wege 1) und 2) übrig.

III. Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Phosphine

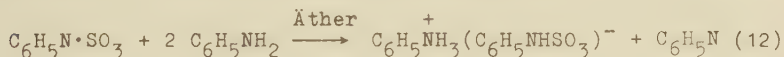
Geht man zur Darstellung des Grundkörpers von den durch H. ROSE und B. ALMÉ veröffentlichten Erfahrungen aus, so ist heute klar, daß eine sinnvolle Umsetzung von Phosphorwasserstoff mit Schwefeltrioxyd nur bei tiefen Temperaturen und unter absolutem Ausschluß des Luftsauerstoffs möglich ist. Die Stabilisierung der Amidoschwefelsäure und ihrer Derivate erfolgt durch Zwitterionenbildung:



Dadurch läßt sich auch der ungewöhnlich hohe Schmelzpunkt der Amidoschwefelsäure von $200^\circ C$ erklären. Mit großer Wahrscheinlichkeit findet auch die im Jahre 1956 veröffentlichte Tatsache ⁴⁷, daß Amidoschwefelsäure kein weiteres Molekül Schwefeltrioxyd mehr anzulagern vermag, hierin ihre Erklärung. Die Autoren geben an, daß die Bildung der Imidoschwefelsäure sowie die Nitriloschwefelsäure aus Ammoniak und Schwefeltrioxyd nicht über Amidoschwefelsäure als Zwischenprodukt verläuft, sondern daß vielmehr nach dem folgenden Schema $HN(SO_3)_2^{--}$, das Imidosulfation, bzw. NH_2^- , das Amidion, mit SO_3 in Beziehung treten. Neben diesen Additionsreaktionen können auch Kondensationsreaktionen, die letztlich zu Sulfamid oder Sulfimid führen, erfolgen:



Ähnliche, durch Ausbildung von Zwitterionen stabilisierte Verbindungen kennt man beim Phosphor nicht; deshalb war eine größere Zersetzlichkeit der Phosphidoschwefelsäuren zu erwarten. In der Stickstoffchemie wird der zur Ausbildung der Sulfamidsäuren nötige Schnitt der Protonenwanderung meist durch Temperaturerhöhung oder in polaren Lösungsmitteln ^{48, 49, 50}, hauptsächlich in Wasser, erreicht. Als Schwefeltrioxydlieferant können neben reinem SO₃ auch Additionsprodukte, die SO₃ in reaktionsbereiter Form enthalten, wie z.B. Pyridin-SO₃ ⁵¹ oder Dimethylanilin-SO₃ ⁵² herangezogen werden. Die Voraussetzung ist nur, daß das Schwefeltrioxyd in den oben genannten Verbindungen schwächer gebunden ist als in den gewünschten Primäraddukten der Umlagerung. Es läßt sich ohne weiteres durch Umsetzung von Pyridin-SO₃ mit Anilin in Äther das Aniliniumsalz der Phenylsulfamidsäure darstellen:



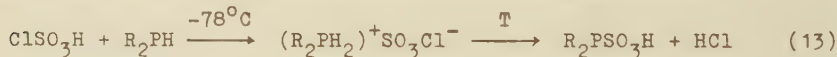
Die erhöhte Empfindlichkeit der Phosphidoschwefelsäuren gegen Feuchtigkeit und gegen erhöhte Temperaturen hat zur Folge, daß die Umlagerung vom Phosphin-SO₃-Addukt zur Phosphidoschwefelsäure stets in absolut trockenem Äther und bei tiefen Temperaturen ausgeführt werden muß. Ebenso erfordert die bei den Sulfamidsäuren leichte Bildung der Salze ^{53, 54, 55} bei den Phosphidoschwefelsäuren spezielle Methoden.

IV. Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Phosphine

Als präparativ günstigste Methode zur Gewinnung der Phosphidoschwefelsäuren erwies sich die bei der Darstellung der Sulfamidsäuren recht ausführlich studierte Reaktion der Halogenschwefelsäuren mit Aminen.

Unter schonenden Bedingungen läßt sich eine oxydative Zerstörung der Phosphine durch die Halogenschwefelsäuren vermeiden. War es bei der Darstellung der Sulfamidsäuren aus Chlorschwefelsäure und Aminen nötig, zur Bindung des entstehenden Halogenwasserstoffs einen Überschuss an Amin anzuwenden, so kann dies bei den Phosphinen entfallen. Phosphoniumchloride⁵⁶ sind bei Zimmertemperatur nicht beständig, sondern zerfallen in Phosphin und Chlorwasserstoff.

Setzt man Phosphine und Chlorschwefelsäure im Molverhältnis 1:1 um, so verläuft die Reaktion in zwei Schritten. Bei tiefer Temperatur bilden sich zuerst die Phosphoniumsalze der Chlorschwefelsäure, die bei Temperaturerhöhung unter Abgabe von Chlorwasserstoff und Bildung der Phosphidoschwefelsäuren zerfallen:

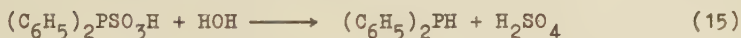


Verwendet man statt Chlorschwefelsäure deren Alkyl- bzw. Silylester, so kann man ebenso durch Chlorwasserstoffabspaltung zu den Estern der Phosphidoschwefelsäuren gelangen. Eine weitere Möglichkeit, zu den Silylestern der Phosphidoschwefelsäuren zu kommen, bietet die Umsetzung der bislang noch unbekannten Silbersalze der Phosphidoschwefelsäuren, nach einer Analogiereaktion, die von H. NIEBERGALL⁵⁷ bei den Sulfamidsäuren aufgefunden werden konnte, mit Chlorsilanen:

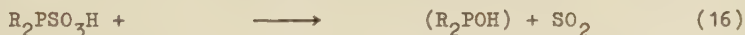


Sowohl die Phosphidoschwefelsäuren als auch ihre Ester sind äußerst feuchtigkeitsempfindlich. Sie hydrolysieren quantitativ in der in Gleichung (15) für Diphenylphosphidoschwefelsäure aufgezeigten

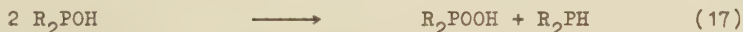
Weise. Bei den Estern entsteht zusätzlich Alkohol bzw. Siloxan.



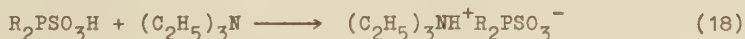
Bereits bei Zimmertemperatur tritt daneben der Zerfall der Phosphidoschwefelsäuren durch innermolekulare Redoxreaktion ein:



Das in der Gleichung (16) erscheinende Phosphinoxyd kann jedoch nicht gefaßt werden, da es sofort weiterdisproportioniert nach:



Die Salzbildung der Phosphidoschwefelsäuren, die - wie schon angedeutet - auf größere Schwierigkeiten stößt als bei den Sulfamidsäuren, läßt sich in wasserfreiem Äther mit Ammoniak oder Triäthylamin erreichen. Jedoch schon geringe Mengen Feuchtigkeit führen zur Amonolyse.



V. Experimentelle Ergebnisse

Durch Kombination von Schwefelsäureanhydrid mit den Wasserstoffverbindungen der Elemente der 7. Hauptgruppe des Periodensystems gelangt man zu den Halogenschwefelsäuren. So konnte neben der bereits seit langem bekannten Fluorschwefelsäure und der Chlorschwefelsäure im letzten Jahre im eigenen Arbeitskreis durch M. SCHMIDT und G. TALSKY ⁵⁸ ein weiteres Glied der Reihe, die Bromschwefelsäure entdeckt werden. Ebenso gelang es, die Rhodanschwefelsäure ⁵⁹, eine Pseudohalogenschwefelsäure, zu isolieren.

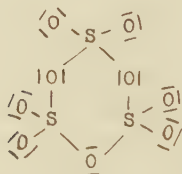
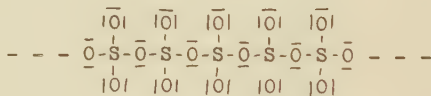
In der 6. Hauptgruppe des Periodensystems existieren neben der Schwefelsäure selber die Sulfanschwefelsäuren, während die Selen- schwefelsäure noch nicht bekannt ist.

In der 5. Hauptgruppe erschien es recht reizvoll zu untersuchen, ob neben den recht gut bekannten Amidoschwefelsäuren noch weitere Schwefelsäuren synthetisiert werden könnten. Das Hauptinteresse galt dabei zuerst dem Grundkörper der Reihe mit Phosphor als Zentralatom, der Phosphidoschwefelsäure.

1.) Umsetzungen von Phosphorwasserstoff mit Schwefeltrioxyd

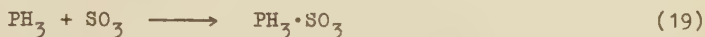
Beim Phosphorwasserstoff besteht, wie bei allen Lewisbasen, auf Grund des freien Elektronenpaares am Zentralatom die Möglichkeit zur Adduktbildung mit sogenannten Lewissäuren, die eine Elektronenlücke besitzen.

Einer dieser Elektronenacceptoren ist Schwefeltrioxyd. Es vermag sich dank seiner besonders starken Acceptorwirkung an die verschiedensten Verbindungen, die ein freies Elektronenpaar besitzen, anzulagern. Im einfachsten Fall lagern sich mehrere Moleküle des Schwefeltrioxyds unter Eigenpolymerisation zu Ketten- bzw. Ringverbindungen zusammen:

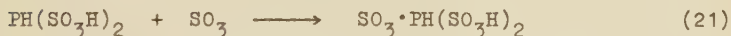
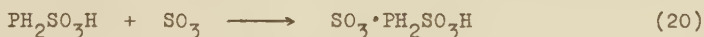


Läßt man nun eine Verbindung auf Schwefeltrioxyd einwirken, die ein freies Elektronenpaar besitzt, das zu größerer Donorwirkung befähigt ist als es ein Elektronenpaar am Sauerstoff des Schwefels selbst vermag, dann kommt es zur Adduktbildung mit derselben.

Es galt zuerst zu überprüfen, ob eine derartige Adduktbildung bei Phosphorwasserstoff mit Schwefeltrioxyd möglich ist (Versuch 1-3). Die Adduktbildung müßte beim Phosphorwasserstoff nach der Gleichung verlaufen:



Ohne die Annahme der Wanderung eines Wasserstoffatoms kann also nur maximal 1 Mol SO_3 pro Mol PH_3 addiert werden. Nimmt man dagegen an, daß eine innermolekulare Umlagerung unter Wanderung eines Protons vom Phosphor an den Sauerstoff eintritt, so kann sich der Vorgang rein formal betrachtet noch 2 mal wiederholen:



Man käme dann letztlich zur Phosphidotrischwefelsäure.

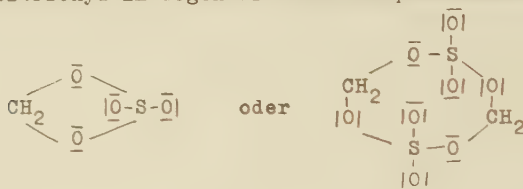
In Methylenchlorid war keine Wanderung des Protons zu erwarten, da das Lösungsmittel eine zu geringe Polarität aufweist. Man sollte, falls überhaupt eine Addition eintrat, das Primäraddukt zu fassen bekommen. Statt dessen trat aber eine Reaktion des Schwefeltrioxyds mit dem Lösungsmittel ein; der Phosphorwasserstoff verflüchtigte sich beim Auftauen des Reaktionsgemisches wieder vollständig.

Phosphorwasserstoff bildet mit Schwefeltrioxyd kein Addukt, das im Temperaturbereich zwischen 0°C und -78°C zu isolieren ist.

Bei Versuch 1 wurde flüssiger Phosphorwasserstoff von -90°C vorgelegt und eine Lösung von Schwefeltrioxyd in Methylenchlorid langsam dazugetropft. Da es sich als gefährlich erwiesen hatte, größere Mengen von flüssigem Phosphorwasserstoff ohne geschlossene Apparatur aufzubewahren, wurde in Versuch 2 und den folgenden dazu übergegangen, die Schwefeltrioxydlösungen vorzulegen und eine aus einer berechneten Menge Phosphoniumjodid entwickelte Dosis gasförmigen Phosphorwasserstoffs einzuleiten. Auch unter diesen

Bedingungen konnte keine Adduktbildung, sondern nur eine ein-
tretende Redoxreaktion nachgewiesen werden. Es entsteht dabei
hauptsächlich ein Gemisch der verschiedenen Mischanhydride
zwischen Phosphorsäure und Schwefelsäure.

Setzt man Phosphorwasserstoff mit einem Überschuß an Schwefel-
trioxyd bei 0° C in Methylenchlorid um, so erhält man nach Ab-
destillieren des Lösungsmittels neben einem öligen Anteil, der
aus Mischanhydriden besteht, hauptsächlich Methylensulfat
(Versuch 4), das auf andere Weise von K. FUCHS und E. KATSCHER ⁶⁰
aus Chlorschwefelsäure und Trioxymethylen bereits dargestellt
wurde. Es bildet sich beim Angriff des Lösungsmittels durch
Schwefeltrioxyd in Gegenwart von Phosphorwasserstoff:



Da die Isolierung eines Phosphinschwefeltrioxydadduktes nicht
möglich war, sollte als nächster Schritt untersucht werden, ob
in einem polaren Lösungsmittel vielleicht die direkte Umlagerung
zur Phosphidoschwefelsäure ohne die Zwischenstufe des Addukts
erreicht werden könne. Zu diesem Zweck bot sich flüssiges Schwe-
feldioxyd als Lösungsmittel an, das bei anderen Arbeiten bereits
gute Dienste geleistet hatte ⁶¹. Es ist ein gutes Lösungsmittel
für Schwefeltrioxyd und ausserdem reagiert es unter den ange-
wandten Bedingungen nicht mit Phosphorwasserstoff (Versuch 5).

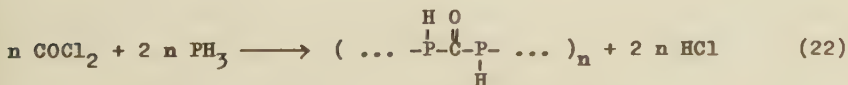
Leitet man in eine Lösung von Schwefeltrioxyd in flüssigem Schwe-
feldioxyd die äquivalente Menge Phosphorwasserstoff ein, so wird
der Phosphorwasserstoff bei -70° C zum größten Teil umgesetzt.
Nach Auftauen und Abdestillieren des flüssigen Schwefeldioxyds
kann ein festes, gelbrotes, uneinheitliches Reaktionsprodukt iso-
liert werden. Es zeigt den charakteristischen Geruch nach Schwe-
felwasserstoff und entwickelt beim Erhitzen mit wässrigem Alkali
Phosphin. Die Substanz verbrennt mit fahlblauer Flamme. Die wäs-
rige Lösung reduziert Ammoniummolybdat, ausserdem läßt sich Phos-

phat darin nachweisen. Sulfat lag in der Substanz keines mehr vor.

Es handelt sich anscheinend um ein Gemisch verschiedener Phosphorsulfide mit weißem und rotem Phosphor und nicht um eines der gewünschten Produkte.

Da auch Frigen ⁶² häufig als Lösungsmittel für Schwefeltrioxyd verwendet wird, sollte die Möglichkeit einer Umsetzung von Phosphorwasserstoff in diesem gegen Schwefeltrioxyd wenig empfindlichen Lösungsmittel noch überprüft werden. (Versuch 6). Leider erhält man auch hier keine Anhaltspunkte für eine etwaige Bildung von Phosphin-Schwefeltrioxydadduktion, sondern als Endprodukte nur wieder ähnliche Gemische wie bei der Umsetzung in Schwefeldioxyd, was auf eine Reihe unübersichtlicher Redoxreaktionen schließen läßt. Zusatz von Äther brachte keine Veränderung dieser Ergebnisse.

Als letzte Untersuchung in dieser Richtung soll noch der Versuch einer Umsetzung von Phosphorharnstoff mit Oleum erwähnt werden (Versuch 7). Es wäre denkbar gewesen, daß man auf dem analogen Wege, der beim Harnstoff mit Oleum zu Amidoschwefelsäure führt, auch beim Phosphorharnstoff mit Oleum zur Phosphidoschwefelsäure gelangt. Dies scheitert aber bereits daran, daß Phosphorharnstoff ^{63, 64} nicht in der monomeren Form, sondern nur als hochpolymere Verbindung zugänglich ist. Er stellt, ähnlich dem polymeren $(PH)_x$, den E. WIBERG und G. MÜLLER-SCHIEDMAYER ⁶⁵ bei der Reduktion von Phosphorhalogeniden mit Lithiumalanat isolieren konnten, ein gelbes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver dar. Bei seiner Darstellung aus Phosgen und Phosphorwasserstoff in Toluol entsteht vermutlich eine kettenförmige Verbindung der Art:



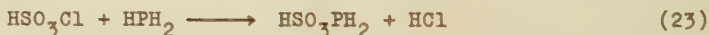
Man konnte also im Falle einer Sulfurierung nicht unbedingt Phosphidoschwefelsäure, jedoch ein Derivat mit einer P-S-Bindung erwarten. Beim Zusammenbringen von Phosphorharnstoff mit Oleum

konnte eine Gasentwicklung festgestellt werden. Im entweichenden Gas ließ sich mit Kaliumjodidstärkepapier Schwefeldioxyd eindeutig nachweisen. Verdünnt man die im Reaktionsgefäß zurückbleibende Flüssigkeit mit Wasser, so läßt sich eine klare Lösung erhalten, die den gesamten Phosphor in Form von Phosphorsäure enthält.

Man kann daraus ersehen, daß die Isolierung eines Phosphinschwefeltrioxydaddukts oder von Phosphidoschwefelsäure aus Phosphin oder "Phosphinspeichersubstanzen" wie Phosphorharnstoff durch Umsetzung mit Schwefelsäureanhydrid zumindest im Temperaturgebiet bis -78°C nicht zu verwirklichen ist.

2. Umsetzungen von Phosphorwasserstoff mit Chlorschwefelsäure

Nachdem es M. SCHMIDT³⁰ gelungen war, ausgehend von Chlorschwefelsäure mit Schwefelwasserstoff oder Sulfanen, die Thioschwefelsäure und die höheren Sulfanschwefelsäuren durch sogenannte Thiolysen darzustellen, lag es nahe zu untersuchen, ob eine entsprechende Phosphinolyse der Chlorschwefelsäure mit Phosphorwasserstoff durchführbar wäre. Die nach der Gleichung:



entstehende Phosphidoschwefelsäure vereinigt in einem Molekül zwei extreme Wertigkeitsstufen, die, jede für sich gesondert betrachtet, sehr beständig sein können. Die Beständigkeit der neuen Verbindung mußte also davon abhängig sein, inwieweit sich Phosphor der Wertigkeitsstufe - 3 mit Schwefel der Wertigkeitsstufe + 6 in einem Molekül miteinander vertragen können.

Zusätzlich enthält die Phosphidoschwefelsäure, wie der Phosphorwasserstoff, ein freies Elektronenpaar am Phosphor. Sie ist somit auch gegen Oxydationsmittel, wie z.B. den Luftsauerstoff, bestimmt nicht unempfindlich.

Um die Umsetzung der beiden Komponenten durchzuführen, (Versuch 8-10), wurde aus Phosphoniumjodid mit Kalilauge Phosphorwasserstoff entwickelt und über geeignete Trockenmittel mit Hilfe eines

Stickstoffstromes in das Reaktionsgefäß geleitet. Im Reaktionskolben befand sich ein Gemisch von Chlorschwefelsäure mit Frigen 11, das mittels eines Magnetrührers homogenisiert wurde. Ausserdem wurde mit einem Kühlbad aus Trichloräthylen und fester Kohlensäure eine Temperatur von -78°C während der Umsetzung eingehalten. Den Abschluß der Apparatur bildeten Trockenröhrchen, die den Zutritt von Luftfeuchtigkeit verhinderten. Sobald der Phosphorwasserstoff durch das Reaktionsgefäß hindurchperlte, bemerkte man an der Austrittsöffnung des Röhrchens eine Flamme, die je nach der Einstellung des Stickstoffdruckes größer oder kleiner wurde. Sie erlosch erst, als kein Phosphorwasserstoff mehr im Entwicklungsgefäß gebildet wurde. An den Wänden des Glasröhrchens, an dem der Phosphorwasserstoff verbrennt, schied sich ein rotgelber Überzug ab. Es wäre denkbar, daß neben rotem Phosphor durch partielle Oxydation des Phosphorwasserstoffs auch polymerer gelber $(\text{PH})_x$ entsteht.

Daß keine vollständige, stöchiometrische Umsetzung der Chlorschwefelsäure mit Phosphorwasserstoff eingetreten sein konnte, war sicher. Ein Teil des Phosphorwasserstoffs war ja, ohne zu reagieren, entwichen, obwohl Phosphorwasserstoff und Chlorschwefelsäure im molaren Verhältnis eingesetzt worden waren. Im Reaktionsgefäß konnte man beim kurzfristigen Entfernen der Kühlung bemerken, daß gelbe Flocken umherschwammen (eventuell das Phosphoniumsalz der Chlorschwefelsäure). Beim Auftauen der Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur verschwanden die gelben Flocken wieder und es entwickelte sich Chlorwasserstoff. Es bildeten sich dabei zwei Schichten aus. Im Scheidetrichter wurde versucht, die untere Schicht, die neben unumgesetzter Chlorschwefelsäure das Reaktionsprodukt enthalten mußte, zu isolieren. Bedauerlicherweise explodierte die Substanz in dem Moment, als gerade die letzten Tropfen im Schlenkrohr aufgefangen werden sollten. Auch bei zwei weiteren Versuchen kam es nicht bis zur Isolierung des Reaktionsproduktes. Das eine Mal explodierte der Reaktionskolben bereits beim Auftauen auf Zimmertemperatur, das andere Mal verpuffte die Substanz, als versucht wurde, das ausreagierte Gemisch, das mit Eiswasser auf 0°C gehalten wurde, ohne vorherige Abtrennung des Frigens mit alkalischem Wasserstoffperoxyd aufzuoxydieren. Es konnte allerdings bei diesem Versuch im Rest der Substanz, der noch im

Kolben verblieben war, qualitativ Phosphor nachgewiesen werden. Außerdem enthielt die Lösung Chlorid und Sulfat. Die explosionsartige Zersetzung in Verbindung mit den qualitativen Befunden erlaubte den Schluß, daß wohl neben viel unverbrauchter Chlorschwefelsäure Phosphidoschwefelsäure vorgelegen haben muß.

3.) Redoxreaktionen zwischen Mono-, Di- und Triphenylphosphin mit Schwefeltrioxyd, sowie Phenyldichlorphosphin und Diphenylchlorphosphin mit Schwefeltrioxyd

Weitaus übersichtlichere Verhältnisse als beim Phosphorwasserstoff selber waren bei Verbindungen, die ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Phenylgruppen ersetzt hatten, zu erwarten.

Bereits die Tatsache, daß es sich bei allen diesen Verbindungen um bei Zimmertemperatur flüssige und somit leicht dosierbare Substanzen handelt, brachte große Vorteile. Daneben muß man auch nicht für jeden einzelnen Versuch wie beim Phosphorwasserstoff die Ausgangssubstanz neu herstellen, sondern man kann sich einen Vorrat anlegen, da die genannten Verbindungen unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt lang haltbar sind.

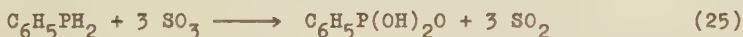
a. Phenylphosphin und Schwefeltrioxyd

.) Umsetzungen von Phenylphosphin mit Schwefelsäureanhydrid ohne Lösungsmittel bei -180°C

Bringt man Phenylphosphin mit Schwefeltrioxyd ohne Lösungsmittel unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft vorsichtig zusammen, so kann sich teilweise ein Addukt aus beiden Verbindungen bilden, teilweise werden beide Verbindungen neben einander ausfrieren. Eine Durchführung des Versuchs zeigte, daß teilweise Adduktbildung eintreten muß, da sich aus den beiden farblosen Verbindungen Schwefelsäureanhydrid und Phenylphosphin ein gelber, kristalliner Körper bildet. Eine quantitative Umsetzung der beiden Partner kann nicht erfolgen, da eine innige Durchmischung der beiden Reaktionspartner bei

der tiefen Temperatur nicht mehr möglich ist (Versuch 11). Entnimmt man eine Probe des gelben Körpers mit einem Spatel, so entwickelt sich beim Auftauen auf Zimmertemperatur Schwefeldioxyd und es hinterbleibt ein schmutziges Oel, das noch den typisch ekelerregenden Geruch des Phenylphosphins aufweist. Man kann sich diese Tatsache erklären, wenn man bedenkt, daß bei der Zersetzung des vermuteten Addukts gar nicht alles Phenylphosphin oxydiert werden kann. Für eine vollständige Oxydation des Phenylphosphins zu Phenylphosphonsäure wären 3 Mol Schwefeltrioxyd pro Mol Phenylphosphin notwendig. Da beide Verbindungen aber im Molverhältnis 1:1 eingesetzt wurden, ist das Hinterbleiben von nicht oxydiertem Phenylphosphin leicht zu erklären.

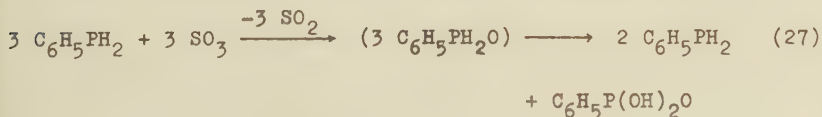
Der Vorgang, der vermutlich abläuft, läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



Bei einem Molverhältnis von 1:1 ergäbe sich dann folgendes Bild:



Denkbar wäre auch, daß sich ein Phenylphosphinoxyd, ähnlich wie die durch R. H. WILLIAMS und L. A. HAMILTON ⁴⁴ bzw. B. B. HOUNT und B. C. SAUNDERS ⁴⁵ bei Dialkyl- und Diarylphosphinen bekanntgewordenen Verbindungen, intermediär ausbildet. Es könnte dann in Phenylphosphin und Phenylphosphonsäure disproportionieren:



Aus Arbeiten von L. HORNER und P. BECK ⁶⁶ geht hervor, daß eine derartige Disproportionierung des Phosphinoxyds in Phosphin und Phosphinsäure beim Diphenylphosphinoxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PHO}$ oder seiner tautomeren Form, der diphenylphosphinigen Säure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POH}$ im sauren Milieu nicht stattfindet.

Läßt man Phenylphosphin zu langsam zu festem, auf -180°C gekühltem Schwefeltrioxyd tropfen, so tritt gar keine Reaktion mehr ein. Beide Komponenten frieren nur nebeneinander aus. Dagegen erfolgt die Vereinigung dann beim Auftauen des Gemisches etwa beim Schmelzpunkt des Phenylphosphins (-56°C) mit umso größerer Heftigkeit, da zu der Wärmemenge, die aus der Adduktbildung resultiert, zusätzlich die Wärmetönung der Redoxreaktion kommt (Versuch 12).

Um die Voraussetzungen für eine quantitative Redoxreaktion zu erfüllen, mußten nach Gleichung (25) auf ein Mol Phenylphosphin 3 Mol Schwefeltrioxyd anwesend sein. Zu diesem Zweck wurde ein Reaktionskolben mit 3,2404 g (40,5 mMol) Schwefeltrioxyd beschickt und nach Kühlung auf -180°C , 1,486 g (13,5 mMol) Phenylphosphin zugetropft (Versuch 13). Erst beim Auftauen trat die Reaktion ein. Die Oxydation des Phenylphosphins verlief so heftig, daß Entzündung erfolgte. Als Reaktionsprodukt hinterblieb ein zähflüssiges, dunkelgrünes Oel, das analysiert wurde. Die Analysendaten weisen auf eine Phenylphosphonsäure hin, an die pro Mol noch 6 Mol Schwefeltrioxyd angelagert sind. Die dunkelgrüne Färbung wird auf S_2O_3 zurückgeführt. Da bei der Umsetzung der Geruch von Schwefelwasserstoff auftrat, ist es leicht möglich, daß daraus intermediär auch Schwefel entstanden war, der sich dann mit SO_3 zu S_2O_3 vereinigt hatte.

.) Umsetzungen von Schwefelsäureanhydrid mit Phenylphosphin in Frigen 11 als Lösungsmittel

Um die Heftigkeit der Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Phenylphosphin zu mildern, wurde Phenylphosphin in Frigen gelöst und diese Lösung zur 3fachen Molmenge an SO_3 bei -78°C getropft. Es bildet sich, kenntlich an der gelben Färbung des Bodenkörpers, das in Frigen unlösliche Addukt neben bei tiefen Temperaturen ebenfalls unlöslichem SO_3 . Man kann nun beim Auftauen des Gemisches auf Zimmertemperatur eine glatte Umsetzung der beiden Komponenten zu Phenylphosphonsäure und Schwefeldioxyd erreichen (Versuch 14). Aus der aufgefangenen und mit n/10 Jodlösung quantitativ erfaßten Menge des Schwefeldioxyds, ergibt sich ein fast 95%iger Umsatz nach der Gleichung (25).

Aus dem Rückstand lassen sich farblose Kristalle isolieren, die nach Reinigung von Schmieren auf dem Tonteller und durch Umkristallisieren aus Wasser als Phenylphosphonsäure ⁶⁷ identifiziert werden konnten.

F.p.: 156° C, Phosphorgehalt: 19,5 % (Theorie = 19,62 %).

Führt man die Reaktion in Frigen durch, so lassen sich die bei den vorhergehenden Versuchen beobachteten Nebenreaktionen weitgehend ausschließen.

Ebenso glatt verläuft die Umsetzung der Reaktionspartner in Frigen 11 als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur (Versuch 15). Durch die Verdampfung von Frigen kann die gesamte auftretende Reaktionswärme abgeführt werden. Aus dem aufgefangenen Schwefeldioxyd errechnet sich ein 85%iger Umsatz. Die anfallenden Kristalle zeigen nach der Reinigung keine Schmelzpunktsdepression mit reiner Phenylphosphonsäure.

b. Diphenylphosphin und Schwefeltrioxyd

.) Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Diphenylphosphin ohne Lösungsmittel

Bringt man in der Standardapparatur Schwefeltrioxyd mit Diphenylphosphin in Substanz im Molverhältnis 1:1 zusammen, indem man festes Schwefeltrioxyd bei -180° C vorlegt und dann vorsichtig Diphenylphosphin zutropft, so bildet sich ein gelbes, uneinheitliches Produkt. Es enthält Schwefel noch in Form von Sulfat, was man leicht nachprüfen kann, wenn man eine Probe mit einem tiefgekühlten Spatel herausnimmt und in Bariumchloridlösung bringt. Beim Erwärmen zersetzt sich das Produkt unter Schwefeldioxydentwicklung zu einem zähen Oel, vermutlich einem Gemisch von Diphenylphosphin und Diphenylphosphonsäure. Nach kurzem Stehen unter Stickstoff scheidet sich ein weißer Festkörper aus, der isoliert werden kann (Versuch 16), und nach mehrmaligem Umfällen mit NaOH und HCl, sowie Trocknung über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator einen Fp. von 186° C zeigt. Die Angaben in der Literatur schwanken ⁶⁸ für reine Diphenylphosphinsäure zwischen 188 und 190° C. Ein mit reiner Diphenylphosphinsäure vorgenommener Misch-

schmelzpunkt (Diphenylphosphinsäure wird dargestellt durch Hydrolyse des Diphenylmonochlorphosphins ⁶⁹⁾ erbrachte keine Depression.

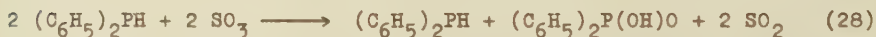
Außerdem fand die Vermutung, daß es sich bei der isolierten Substanz um Diphenylphosphinsäure handelt, durch quantitative Analysen ihre Bestätigung:

Gefunden wurden: C = 64,9 %, H = 5,19 %, P = 13,8 %

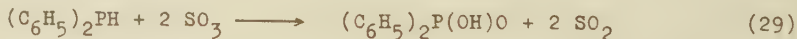
Die Theorie : C = 66,0 %, H = 5,05 %, P = 14,2 %

(β.) Untersuchung einer quantitativen Redoxreaktion zwischen Diphenylphosphin und Schwefeltrioxyd in Frigen

Bei der Umsetzung von Diphenylphosphin mit Schwefeltrioxyd im Molverhältnis 1:1, die nach der Summengleichung:



verläuft, bleibt nach der Zersetzung eines zwischenzeitlich gebildeten Adduktes immer unumgesetztes Diphenylphosphin übrig. Setzt man dagegen Diphenylphosphin mit Schwefeltrioxyd im Molverhältnis 1:2 und in Frigen als Lösungsmittel ein, so kann man eine vollständige Oxydation des Diphenylphosphins zur Diphenylphosphinsäure nach der Gleichung:



erwarten (Versuch 17). Tatsächlich läßt sich aus dem Verbrauch an vorgelegter Jodlösung ein auf entwickeltes SO_2 bezogener Umsatz von 90 % der Theorie nachweisen. Destilliert man das Frigen vollständig ab, so hinterbleiben schmutzig weiße Kristalle, die mit nur sehr wenig öligem Nebenprodukt behaftet sind. Sie wurden mehrmals umgefällt und durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als reine Diphenylphosphinsäure identifiziert.

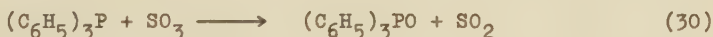
Ein Versuch, Diphenylphosphin mit dem Addukt von Schwefeltrioxyd an Dioxan, einem milden Sulfurierungsmittel umzusetzen, schlug

fehl (Versuch 18). Es konnte auch bei Zimmertemperatur keine Schwefeldioxydentwicklung wahrgenommen werden. Schwefeltrioxyd ist an Dioxan stärker gebunden als an Diphenylphosphin und läßt sich somit nicht von Dioxan auf Diphenylphosphin übertragen.

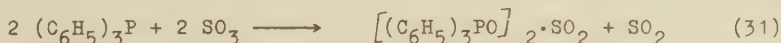
c. Triphenylphosphin und Schwefeltrioxyd

Zuletzt sollten noch die Voraussetzungen für eine Adduktbildung von Schwefeltrioxyd mit dem höchstsubstituierten Körper dieser Reihe, dem Triphenylphosphin, untersucht werden. Da Triphenylphosphin bei Zimmertemperatur einen Festkörper darstellt, wurde es in Frigen 11 gelöst und zu einer äquivalenten, nicht gekühlten Menge Schwefelsäureanhydrid unter kräftigem Rühren zuge- tropft. Ähnlich wie bei den Versuchen mit Phenyl- und Diphenylphosphin trat eine Entwicklung von Schwefeldioxyd auf.

Erstaunlicherweise findet man aber nicht die nach der Gleichung:



zu erwartende Molmenge, sondern nur 48 % der Theorie. Auch durch kurzfristiges Erhitzen am HV auf ca. 80° C änderte sich an diesem Befund kaum etwas. Durch quantitative Analysen erhält man Werte, die auf ein Produkt der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_2 \cdot \text{SO}_2$ passen würden. Löst man die Substanz in Aceton und führt eine Bestimmung des Jodverbrauchs durch, so kommt man zu einem Wert, der ebenfalls mit dieser Theorie übereinstimmt, daß pro Mol Triphenylphosphinoxyd 1/2 Mol Schwefeldioxyd zurückgehalten wird (Versuch 20). Andererseits erhält man beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Phenylphosphinoxyd in Aceton nur Produkte mit geringerem wechselndem Schwefelgehalt. Vermutlich zersetzt sich das Addukt beim Abdampfen des Lösungsmittels schon wieder zum größten Teil. Auch beim Eintragen der Substanz in vorgelegte Bariumchloridlösung läßt sich qualitativ kein Sulfat nachweisen, was die postulierte Additionsverbindung von Schwefeldioxyd an Triphenylphosphinoxyd bestätigen würde. Die Bildungsgleichung wäre folgendermassen zu formulieren:



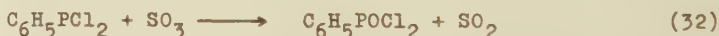
d. Schwefeltrioxyd und Phenyldichlorphosphin bzw.

Diphenylchlorphosphin

α) Quantitative Untersuchungen über die Redoxreaktion von
Phenyldichlorphosphin und Schwefeltrioxyd

Die Reaktionen aromatisch substituierter Halophosphine verlaufen weit weniger heftig, als die der entsprechenden Phosphine. So kann man zu nur mit Eiswasser gekühltem festen Schwefeltrioxyd Phenyldichlorphosphin gefahrlos zutropfen. Die Tropfgeschwindigkeit wird dann jeweils nach der äußerlich sichtbaren Schwefeldioxydentwicklung reguliert, so daß die Reaktion immer gerade im Gange bleibt (Versuch 21). Nach beendeter Reaktion erhält man eine braune leicht bewegliche Flüssigkeit, die noch schwach nach Schwefeldioxyd riecht. Sie besteht hauptsächlich aus Phenylphosphoroxychlorid, welches sich bei Normaldruck bei 258° C abdestillieren läßt.

Nach den quantitativen Phosphor- und Chloranalysen, sowie der Vermessung des Brechungsindex bestand kein Zweifel mehr, daß sich gemäß der Gleichung:

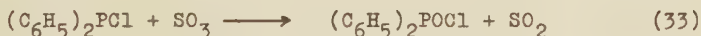


aus Phenyldichlorphosphin und Schwefeltrioxyd Phenylphosphoroxychlorid gebildet hatte. Um die Ausbeute an Phenylphosphoroxychlorid zu bestimmen, wurden unter schonenden Bedingungen Lösungen von Schwefeltrioxyd und Phenyldichlorphosphin in Frigen 11 im Molverhältnis 1:1 zusammengegeben. Nachdem die Hauptreaktion abgeklungen war, wurde etwa noch eine Stunde am Rückfluß erhitzt und dann nach Abdestillieren des Frigens alles entstandene Phenylphosphoroxychlorid gesondert aufgefangen und gewogen. Es errechnet sich für die Bildung von Phenylphosphoroxychlorid eine 98,2 %ige Ausbeute (Versuch 22).

β.) Quantitative Untersuchungen über die Redoxreaktion zwischen Diphenylchlorphosphin und Schwefeltrioxyd

Läßt man auf mit Eiswasser gekühltes Schwefeltrioxyd Diphenylchlorphosphin im molaren Verhältnis tropfen (Versuch 23), so erhält man unter Schwefeldioxydabgabe ein bräunlich viskoses Öl, das nach kurzem Evakuieren keinen Schwefel mehr enthielt. Fraktioniert man im Wasserstrahlvakuum, so erhält man nach wenig gelbem Vorlauf ein bei $222^{\circ}\text{C}/15\text{ mm Hg}$ konstant siedendes, farbloses, zähflüssiges Destillat, das auf Grund seines Phosphor- und Chlorgehaltes als Diphenylphosphoroxychlorid identifiziert werden konnte. Sein bislang noch nicht vermessener Brechungsindex liegt bei: $n_D^{25} = 1,6099$.

Aus der aufgefangenen Schwefeldioxydmenge, die mit Jodlösung maßanalytisch bestimmt wurde, geht hervor, daß die Umsetzung, bezogen auf Schwefeldioxyd, zu 97 % der Gleichung:



folgt.

Um auch eine Kontrolle bezüglich des entstandenen Phosphoroxychlorids zu haben, wurden in Frigen äquimolare Mengen von Schwefelsäureanhydrid und Diphenylchlorphosphin zusammengebracht und nach Beendigung der Reaktion sowie einstündigem Erhitzen am Rückfluß, quantitativ fraktioniert (Versuch 24). Man erhält eine 97,4 %ige Ausbeute an Diphenylphosphoroxychlorid, was mit dem aus der Schwefeldioxydentwicklung errechneten Wert von ebenfalls 97 % genau übereinstimmt.

e. Isolierung und analytische Bestätigung der Schwefelsäureanhydridaddukte an Diphenylphosphin, Phenylphosphin, Triphenylphosphin, Phenyldichlorphosphin und Diphenylchlorphosphin

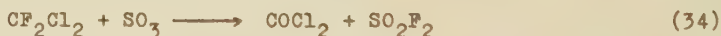
In den folgenden Versuchen sollte der Beweis erbracht werden, daß bei den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Redoxreaktionen intermediär Schwefeltrioxydaddukte an das freie Elektro-

nenpaar am Phosphor der Phosphine und Phosphinchloride auftreten. Wie aus dem Vorangegangenen weiter geschlossen werden konnte, handelt es sich bei den Addukten um jedenfalls bei Zimmertemperatur unbeständige Verbindungen.

Somit war es nötig, zur Gewinnung dieser Komponenten bei tiefer Temperatur und unter Schutzgas zu arbeiten und zu analysieren.

α) Darstellung und quantitative Analyse des stöchiometrischen Adduktes $(C_6H_5)_2PH \cdot SO_3$

Zur Herstellung aller erwähnten Schwefeltrioxydaddukte stellt man sich zuerst eine Frigen- SO_3 -Lösung durch Eindestillieren von Schwefeltrioxyd aus 65 %igem Oleum in trockenes Frigen dar, deren Gehalt man durch acidimetrische Titration der bei der Hydrolyse aus SO_3 entstehenden Schwefelsäure mit n/10 NaOH ermittelt. Bei etwas erhöhter Temperatur bzw. bei längerem Stehen am Tageslicht bei Zimmertemperatur zersetzt sich die Lösung, was äußerlich durch den auftretenden Phosgengeruch wahrnehmbar ist. Die Bildung des Phosgens wäre denkbar nach folgender Gleichung:



wobei sich neben Phosgen eventuell Sulfurylfluorid, das sonst nur durch thermische Zersetzung von Bariumfluosulfonat⁷⁰ oder aus Sulfurylchlorid durch Umsetzung mit Silberfluorid zugänglich ist, bildet.

Die analoge Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefeltrioxyd wurde erstmals von P. SCHÜTZENBERGER⁷¹ 1869 erwähnt:



und wurde durch weitere Arbeiten von H. ERDMANN⁷², W. PRANDTL und P. BORINSKY⁷³, sowie von C. R. SANGER⁷⁴ zu einer präparativen Methode der Phosgengewinnung ausgearbeitet.

Bringt man Diphenylphosphin in Frigen mit einem Überschuß an Schwefeltrioxyd über das molare Verhältnis hinaus bei $-78^\circ C$ zusammen,

so fällt neben dem gelben Addukt auch alles freie Schwefeltrioxyd als in Frigen nun auch bei Zimmertemperatur nicht mehr lösliche Modifikation aus (Versuch 25). Das bei tiefer Temperatur in einer Spezialfritte abgetrennte Produkt kann dann nur zu qualitativen Untersuchungen herangezogen werden.

Umgekehrt kommt man dagegen zu einem sehr reinen Produkt, wenn man weniger SO_3 einsetzt als dem stöchiometrischen Verhältnis für die Adduktbildung entspricht. Alles überschüssige Diphenylphosphin bleibt gelöst in Frigen. Um auch letztes anhaftendes Diphenylphosphin aus dem in Frigen unlöslichen, gelben Addukt zu entfernen, kann man den Niederschlag mit tiefgekühltem, trockenem Frigen beliebig oft auswaschen (Versuch 26). Von dem Addukt wurde dann eine Verhältnisanalyse von Schwefel und Phosphor durchgeführt. Der Schwefelgehalt wurde aus dem bei der Zersetzung entwickelten und in Jodlösung aufgefangenen Schwefeldioxyd ermittelt. Im Rückstand wurde der Phosphorgehalt nach Aufschluß in der Parrbombe bestimmt.

Aus dem Verhältnis von Schwefel zu Phosphor = 1:1,17 läßt sich eindeutig auf die Bildung des gewünschten Adduktes $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}\cdot\text{SO}_3$ schließen. Der Versuch einer Einwaage einer bestimmten Menge des Adduktes in einer Wurzschmittbombe zur Absolutbestimmung von Schwefel und Phosphor, wie sie unter (Versuch 27) beschrieben ist, brachte kein schlüssiges Ergebnis.

Man kann aber eine bestimmte Menge des Adduktes bei tiefer Temperatur in ein Zersetzungskölbchen (Abb. 6) bringen (Versuch 28), das zuvor evakuiert gewogen wurde. Evakuiert man nun mit der Substanz erneut bei tiefer Temperatur und läßt das Kölbchen wieder auf Zimmertemperatur kommen, so erhält man durch Wägung die genaue Menge der eingesetzten Substanz. Das beim Auftauen entwickelte SO_2 wird mit Hilfe eines Stickstoffstromes in Jodlösung übergetrieben, wobei man das Wägegefäß zuletzt noch einige Zeit mit dem Fön erhitzt, um alles Schwefeldioxyd quantitativ überzutreiben. Der Rückstand wurde vollständig in eine Wurzschmittbombe übergeführt und nach Aufschluß der Phosphor darin als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt.

Man erhält für Phosphor und Schwefel Werte, die mit den für das Addukt $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}\cdot\text{SO}_3$ theoretisch errechneten, recht gut übereinstimmen:

Schwefel: gefunden: 13,1 %, Theorie: 13,6 %
 Phosphor: " : 12,7 %, " : 13,2 %

β.) Darstellung und quantitative Analyse des stöchiometrischen Adduktes $C_6H_5PH_2 \cdot SO_3$

Gibt man bei $-78^\circ C$ und unter Stickstoff zu einer Lösung von Phenylphosphin in Frigen nicht die äquivalente Menge, sondern ungefähr einen 10 %igen Unterschuß an Schwefeltrioxyd in Form einer Frigen- SO_3 -Lösung zu, so fällt quantitativ das in Frigen unlösliche hellgelbe Addukt von Schwefeltrioxyd an Phenylphosphin aus (Versuch 29).

Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags bei tiefer Temperatur wurden Absolutbestimmungen von Schwefel und Phosphor durchgeführt. Die Absolutwerte decken sich recht gut mit der Theorie und die aus der Verhältnisanalyse ermittelten Werte von Schwefel und Phosphor = 1:1,01 lassen keinen Zweifel an einem Phenylphosphinschwefeltrioxydaddukt $C_6H_5PH_2 \cdot SO_3$.

Schwefel: gefunden: 16,2 %, Theorie: 16,85 %
 Phosphor: " : 15,8 %, " : 16,3 %

γ.) Darstellung und Analyse des stöchiometrischen Adduktes $(C_6H_5)_3P \cdot SO_3$

Rührt man in der Standardapparatur unter Kühlung mit einem Kohlensäure-Tribad auf $-78^\circ C$ zur Lösung von Triphenylphosphin in Frigen weniger als die molare Menge an SO_3 , ebenfalls in Frigen gelöst dazu, so fällt Triphenylphosphin-Schwefeltrioxydaddukt $(C_6H_5)_3P \cdot SO_3$ aus (Versuch 30).

Es ist weitaus stabiler als die bisher dargestellten Diphenylphosphin- und Phenylphosphinaddukte. Erst bei Zimmertemperatur tritt merkliche Zersetzung ein.

Macht man vom unzersetzten Produkt Absolutanalysen, so erhält man für:

Schwefel: gefunden: 9,0 %, Theorie: 9,35 %
 Phosphor: " : 8,65 %, " : 9,07 %

d.) Darstellung und Analyse des stöchiometrischen Adduktes
 $(C_6H_5)_2PCl \cdot SO_3$

Ohne Schwierigkeit läßt sich bei $-78^\circ C$ auch das Schwefelsäureanhydridaddukt an Diphenylchlorphosphin herstellen, wenn man einen Unterschuß von Frigen- SO_3 -Lösung zur tiefgeköhlten Lösung von Phenylldichlorphosphin tropfen läßt. Das Addukt fällt dabei als farblose kristalline Verbindung an und läßt sich durch Tief-temperaturfiltration und Waschung mit gekühltem Frigen rein isolieren (Versuch 31). Bei der Absolutbestimmung von Schwefel und Phosphor wurden gefunden:

Schwefel: gefunden: 10,5 %, Theorie: 10,65 %

Phosphor: " : 9,9 %, " : 10,3 %

Die Verhältnisanalyse liefert ein Atomverhältnis von Schwefel:Phosphor = 1:1,185.

e.) Darstellung und quantitative Analyse eines stöchiometrischen
Adduktes $C_6H_5PCl_2 \cdot SO_3$

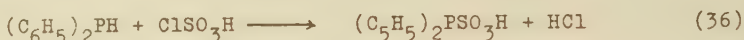
Als letztes noch fehlendes Glied dieser Untersuchungen gelang es auch, das Addukt von Phenylldichlorphosphin an SO_3 zu isolieren (Versuch 32). Ein Unterschuß von Schwefeltrioxyd, das als Frigen- SO_3 -Lösung zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von Phenylldichlorphosphin gegeben wird, ergibt ein kristallines, farbloses bei tiefer Temperatur absolut beständiges Addukt. Die Verbindung zersetzt sich jedoch bereits unterhalb von $0^\circ C$ in Schwefeldioxyd und Phenylphosphoroxychlorid. Bei der quantitativen Analyse ergab sich ein Atomverhältnis von Phosphor:Schwefel = 1:1,2.

f. Darstellung von Diphenylphosphidoschwefelsäure,
deren Alkylestern, Silylestern und Salzen

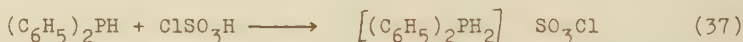
Neben den bereits erwähnten Fällen, bei denen Chlorschwefelsäure zur Einführung der SO_3H -Gruppe gedient hat, ließe sich eine große Zahl weiterer Beispiele auch aus der organischen Chemie anführen. So wurden in letzter Zeit von M. SCHMIDT und K. PICHL ⁷⁵ eine

Reihe von Mischanhydriden der Schwefelsäure mit Carbonsäuren durch Reaktion von Chlorschwefelsäure mit den entsprechenden Carbonsäureanhydriden dargestellt. Die Darstellung der Phosphidoschwefelsäuren aus Chlorschwefelsäure und Phosphin reiht sich somit als weiteres Glied in die Kette der in unserem Arbeitskreis bisher dargestellten Schwefelsäuren zwanglos ein.

Die Bildung der Diphenylphosphidoschwefelsäure verläuft nach folgender Gleichung:



Läßt man zu einer tiefgekühlten Lösung (-78°C) von Diphenylphosphin in Frigen 11 die gleiche Molmenge Chlorschwefelsäure unter Luftfeuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß langsam zutropfen, so beobachtet man die Ausbildung eines farblosen, kristallinen Niederschlags (Versuch 33). Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich das bei Zimmertemperatur nicht beständige Diphenylphosphoniumsalz der Chlorschwefelsäure aus:



das dann beim Erwärmen des Gemisches bereits vor Erreichen von 0°C , nicht unter Umkehrung der Bildungsgleichung in die Ausgangsprodukte, sondern quantitativ zu Diphenylphosphidoschwefelsäure und Chlorwasserstoff zerfällt. Diphenylphosphidoschwefelsäure ist in Frigen unlöslich und schwimmt, da sie spezifisch leichter ist als Frigen, als 2. Schicht auf diesem. Sie kann in einem Scheidetrichter vom Frigen getrennt werden. Nach Waschen mit kleineren Mengen vorgekühltem Äther erhält man das völlig chloridfreie Monoätherat der Diphenylphosphidoschwefelsäure. Die Säure zersetzt sich bei Zimmertemperatur langsam unter Abgabe von Schwefeldioxyd. Im Schlenkrohr unter Stickstoff läßt sie sich aber bei -78°C ohne Zersetzung aufbewahren.

Zur quantitativen Analyse wurde eine gewogene Menge der Säure in vorgelegte überschüssige Natronlauge gebracht und die durch Hydrolyse gebildete Schwefelsäure bestimmt. Die erhaltenen Werte

decken sich gut mit der Theorie:

Schwefel: gefunden: 8,96 %, Theorie: 9,42 %

Phosphor: " : 8,3 %, " : 9,1 %

Wäscht man die auf gleiche Weise dargestellte Säure nicht mit Äther, sondern mehrmals mit Frigen aus (Versuch 34), dann kommt man zur solvutfreien Diphenylphosphidoschwefelsäure. Um ganz sicher zu gehen, wurde neben der Schwefel- und Phosphorbestimmung eine C-H Analyse durchgeführt. Die Analysenwerte lagen wie folgt:

Schwefel: gefunden: 11,85 %, Theorie: 12,0 %

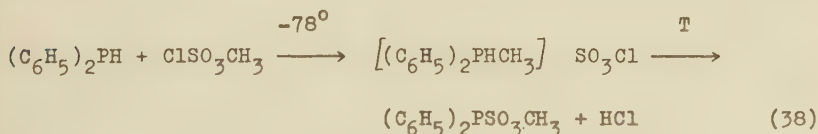
Phosphor: " : 10,94 %, " : 11,65 %

Kohlenstoff: " : 50,83 %, " : 54,1 %

Wasserstoff: " : 4,17 %, " : 4,13 %

Die Ausbeute an freier Säure ergab 84 % der Theorie:

Setzt man statt Chlorschwefelsäure Chlorschwefelsäuremethylester (Versuch 35) mit Diphenylphosphin bei -78° C in Frigen um, so erhält man einen hellgelben Kristallbrei als Zwischenprodukt, den man dann bei Erwärmung auf etwa 0° C unter Abspaltung von HCl zum Methylester der Diphenylphosphidoschwefelsäure zersetzen kann:



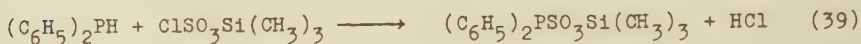
Der Ester ist in Frigen unlöslich und spezifisch leichter als dieses. Nach Abtrennung und Nachwaschen mit Frigen wird er im Schlenkrohr bei -78° C aufbewahrt, wobei er zu einer glasigen Masse erstarrt.

Es wurden quantitative Bestimmungen von Phosphor und Schwefel durchgeführt, die sich mit der Theorie für einen Diphenylphosphidoschwefelsäuremethylester gut vereinbaren lassen:

Schwefel: gefunden: 10,95 %, Theorie: 11,4 %

Phosphor: " : 11,2 %, " : 11,05 %

Bei der Umsetzung von Diphenylphosphin mit Chlorschwefelsäure-trimethylsilylester in Frigen bei -78° C bildet sich zuerst in glatter Reaktion ein hellgelber Festkörper (das Phosphoniumsalz), der unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (Versuch 36) in den Trimethylsilylester der Diphenylphosphidoschwefelsäure übergeht:



Die Aufarbeitung und Analyse erfolgte ähnlich wie bei der Diphenylphosphidoschwefelsäure. Bei der Aufbewahrung der Substanz im Schlenkrohr bei -78° C erstarrt sie glasig. Analysenwerte:

Schwefel: gefunden: 9,77 %, Theorie: 9,46 %

Phosphor: " : 8,75 %, " : 9,17 %

Die Versuche, ein Salz der Diphenylphosphidoschwefelsäure darzustellen, stießen anfänglich auf Schwierigkeiten, da nicht darauf geachtet wurde, daß bereits geringe Mengen Feuchtigkeit das Ergebnis der Salzbildung sehr ungünstig beeinflussen. Es kann dann bei Verwendung von Ammoniak Ammonolyse eintreten. So lassen sich die Mißerfolge bei der Salzbildung in Dioxan (Versuch 37) und in Aceton (Versuch 38) mit Ammoniak erklären.

Verzichtet man dagegen auf eine vorherige Lösung der Diphenylphosphidoschwefelsäure und verwendet statt der oben erwähnten Lösungsmittel über Lithiumalanat getrockneten Äther, in dem sich die Säure durch schnelles Rühren suspendieren läßt und nimmt als Base statt Ammoniak Triäthylamin, das sich sehr gut dosieren läßt (Versuch 39), so fällt das Triäthylammoniumsalz als rein weiße, kristalline Verbindung an. Besonders charakteristisch ist die außerordentlich starke Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanz. Im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} kann man das Salz jedoch ohne Zersetzung längere Zeit aufbewahren. Es löst sich in Wasser klar auf und reagiert neutral.

Analysenergebnisse von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}] \text{SO}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$:

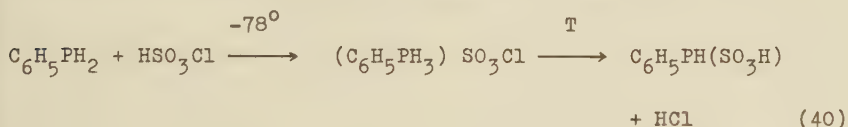
Schwefel: gefunden: 8,10 %, Theorie: 8,72 %

Phosphor: " : 8,20 %, " : 8,45 %

Stickstoff: " : 4,3 %, " : 3,8 %

g. Darstellung der Phenylphosphidoschwefelsäure,
ihrer Alkyl- und Silylester sowie ihrer Salze

Das bei der Bildung der Diphenylphosphidoschwefelsäure, aus Diphenylphosphin und Chlorschwefelsäure, Gesagte gilt zum Großteil auch für die Darstellung von Monophenylphosphidoschwefelsäure aus Phenylphosphin und Chlorschwefelsäure. So kann man bei tiefen Temperaturen (-78° C) aus Chlorschwefelsäure und Phenylphosphin im Molverhältnis 1:1 das farblose Phenylphosphoniumsalz der Chlorschwefelsäure herstellen (Versuch 40), das sich beim Auftauen noch unterhalb von -5° C quantitativ zu Phenylphosphidoschwefelsäure und Chlorwasserstoff zersetzt:

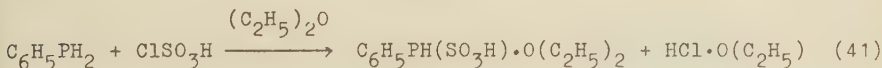


Die Diphenylphosphidoschwefelsäure fällt bei Zimmertemperatur als zähflüssiges Oel an, das sich laufend unter SO_2 -Abgabe zersetzt. Beim Abkühlen im Schlenkrohr auf -78° C erstarrt sie zu einem Glas, das nun nicht mehr weiter zerfällt.

Von der Substanz wurde eine Vollanalyse durchgeführt:

Schwefel:	gefunden:	16,2 %	Theorie:	16,80 %
Phosphor:	"	: 15,8 %	"	: 16,30 %
Kohlenstoff:	"	: 36,30 %	"	: 37,90 %
Wasserstoff:	"	: 3,82 %	"	: 3,68 %

Behandelt man Phenylphosphidoschwefelsäure mit Äther, oder man stellt sie direkt in Äther als Lösungsmittel aus Phenylphosphin und Chlorschwefelsäure (Versuch 41) dar, so erhält man das Monoätherat:

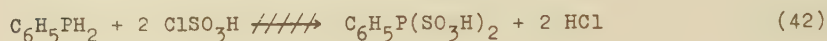


Bei dieser Darstellung wird kein Chlorwasserstoff frei, sondern er wird als Additionsverbindung im Äther festgehalten.

Analyse des Monoätherates der Phenylphosphidoschwefelsäure:

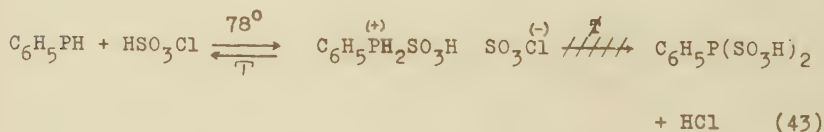
Schwefel:	gefunden:	12,40 %	Theorie:	12,10 %
Phosphor:	"	: 11,60 %	"	: 11,75 %
Kohlenstoff:	"	: 44,90 %	"	: 45,5 %
Wasserstoff:	"	: 6,04 %	"	: 6,44 %

Im Phenylphosphin ließe sich prinzipiell noch eine zweite SO_3H -Gruppe einführen. Man käme dann nach der Gleichung:



bei Einwirkung von zwei Mol Chlorschwefelsäure auf ein Mol Phenylphosphin zur Phenylphosphidoschwefelsäure. Der entsprechende Versuch erbrachte jedoch als Ergebnis, daß bei der Umsetzung von zwei Mol Chlorschwefelsäure mit einem Mol Phenylphosphin in Frigen nur die Phenylphosphidoschwefelsäure entsteht und ein Mol Chlorschwefelsäure unangegriffen zurückbleibt (Versuch 42).

Geht man von der Voraussetzung aus, daß für die Abspaltung von Chlorwasserstoff die vorhergehende Ausbildung des Phosphoniumsalzes notwendig ist, so konnte noch versucht werden, zuerst die Phenylphosphidoschwefelsäure herzustellen. Aus dieser wird dann mit einem weiteren Mol Chlorschwefelsäure bei -78°C das Phosphoniumsalz dargestellt. Tritt eine Zweitsubstitution ein, so müßte aus dem Phosphoniumsalz beim Erwärmen unter erneuter HCl -Entwicklung die Disäure entstehen. Dies ist in Wirklichkeit aber nicht der Fall:

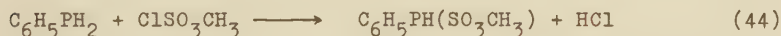


sondern in Umkehrung der Bildungsgleichung erhält man die Ausgangsmaterialien zurück. Den Mißerfolg bei der Einführung der zweiten Sulfogruppe an den Phosphor des Phenylphosphins darf man neben sterischen Gründen wohl hauptsächlich der positivierenden

Wirkung, die die ersteingeführte Sulfogruppe auf den Phosphor ausübt, zuschreiben. Nimmt man bei der Substitution des Wasserstoffs am Phosphor an, daß SO_3H^+ als elektrophiles Agens angreift, so wird der für den erfolgreichen Angriff des elektrophilen Teilchens notwendige Übergangszustand am Phosphoratom $\text{-P}^{(-)}$ durch die elektronensaugende Wirkung der ersten Sulfogruppe weitgehend unmöglich gemacht.

Im Zusammenhang mit dem Hinweis auf die eventuelle sterische Hinderung bei der Zweitsubstitution ist es interessant zu erwähnen, daß U. WANNAGAT⁷⁶ bei Versuchen der Substitution von siliciumorganischen Resten an Hydrazin nur jeweils eine $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe pro Stickstoffatom einführen konnte.

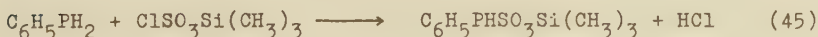
Zur Darstellung des Methylesters der Phosphidoschwefelsäure wurde Phenylphosphin, in Frigen gelöst, zu Chlorschwefelsäuremethylester getropft (Versuch 44). Der sich ausscheidende gelbe Festkörper kann bei etwa 0°C zu einem farblosen klaren Öl zersetzt werden. Die Bildung des Methylesters der Phosphidoschwefelsäure erfolgt nach der Gleichung:



Die Analysen der bei -78°C glasartig erstarrten Verbindung erbrachten eine gute Übereinstimmung mit der Theorie:

Schwefel:	gefunden:	15,35 %	Theorie:	15,70 %
Phosphor:	"	: 14,80 %	"	: 15,20 %

Den Trimethylsilylester der Phosphidoschwefelsäure erhält man durch Umsetzung gleicher Molmengen von Chlorschwefelsäuresilylester und Phenylphosphin in Frigen nach der Gleichung:



Er stellt ein sich bei Zimmertemperatur unter SO_2 -Entwicklung zersetzendes Öl dar, das spezifisch leichter als Frigen, dagegen schwerer als Äther ist (Versuch 45). Bei -78°C kann der Ester unzersetzt aufbewahrt werden.

Analysenergebnisse:

Schwefel: gefunden: 12,10 %, Theorie: 12,20 %
 Phosphor: " : 11,10 %, " : 11,65 %

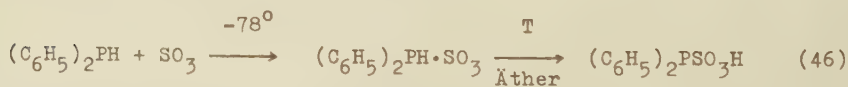
Die Darstellung des Triäthylammoniumsalzes der Phenylphosphidoschwefelsäure ließ sich durch Umsetzung einer Suspension Phenylphosphidoschwefelsäure in absolutem Äther mit der äquimolaren Menge an Triäthylamin glatt erreichen (Versuch 46). Auch $[(C_2H_5)_3NH]SO_3PHC_6H_5$ zeigt starke Hygroskopie. Es kann im Vakuum-exsiccator längere Zeit aufbewahrt werden ohne daß sich Anzeichen eines innermolekularen Zerfalles bemerken lassen. In Wasser löst es sich klar auf.

Analysenergebnisse:

Schwefel: gefunden: 10,80 %, Theorie: 11,00 %
 Phosphor: " : 10,10 %, " : 10,60 %
 Stickstoff: " : 4,58 %, " : 4,81 %

h. Darstellung und Analyse von Diphenylphosphidoschwefelsäure aus SO_3 und Diphenylphosphin in Äther

Nachdem durch die erfolgreichen Darstellungen von Diphenylphosphidoschwefelsäure und Phenylphosphidoschwefelsäure durch Umsetzung der Phosphine mit Chlorschwefelsäure die Existenz dieser neuen Körper erwiesen war, sollte nun die Bildung der Säuren aus Schwefeltrioxyd und Phosphin unter Anwesenheit von Diäthyläther versucht werden. Nach der Gleichung:



mußte aus dem sich bei tiefer Temperatur in Frigen 11 bildenden Addukt von Schwefelsäureanhydrid an Diphenylphosphin in einem polaren Lösungsmittel oder einem solchen, in dem das Proton solvolysiert wandern kann, die gewünschte Diphenylphosphidoschwefelsäure entstehen. Als protolytisches Lösungsmittel wurde Äther verwendet (Versuch 47).

Man löst Diphenylphosphin in einem Gemisch von Äther und Frigen (1:1), kühlt auf -78°C und tropft unter kräftigem Rühren die äquimolare Menge in Frigen gelöstem SO_3 zu. Es ist dabei die Ausscheidung des früher (Versuch 26) isolierten gelben Adduktes zu beobachten. Steigert man nun die Temperatur von -78°C langsam gegen etwa 0°C , so bemerkt man, wie das gelbe Produkt allmählich verschwindet und sich dafür ein farbloses Öl ausscheidet, welches stark an der Gefäßwandung haftet.

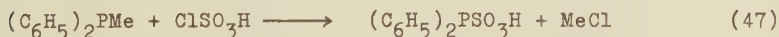
Bei der Isolierung treten große Verluste durch das an den Wänden des Scheidetrichters zurückgehaltene Material ein.

Die quantitative Analyse des isolierten Öles ergab jedoch, daß das reine Monoätherat der Diphenylphosphidoschwefelsäure vorlag:

Schwefel: gefunden: 9,18 %, Theorie: 9,42 %
Phosphor: " : 8,90 %, " : 9,10 %

1. Versuche zur Darstellung der Diphenylphosphidoschwefelsäure aus Diphenylphosphinlithium und Chlorschwefelsäure

Für die Bildung der Diphenylphosphidoschwefelsäure blieb noch ein dritter Weg zu untersuchen. Nach der Gleichung:

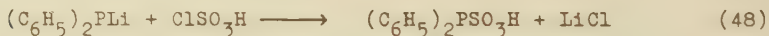


sollte aus den erst in letzter Zeit bekannt gewordenen Alkalisalzen des Diphenylphosphins⁷⁷ mit Chlorschwefelsäure durch Abspaltung von Alkalichlorid Diphenylphosphidoschwefelsäure zugänglich sein. Als reaktionsfähigste der Alkaliverbindungen des Diphenylphosphins, wurden die Versuche mit Diphenylphosphinlithium durchgeführt. Eine Umsetzung in Frigen erwies sich als unmöglich, da Diphenylphosphinlithium mit dem Lösungsmittel reagiert (Versuch 48).

Löst man dagegen Diphenylphosphinlithium in Diäthyläther, kühlt unter Stickstoffatmosphäre auf -78°C ab und tropft ganz vorsichtig Chlorschwefelsäure im molaren Verhältnis zu (Versuch 49), so tritt bereits bei der tiefen Temperatur eine heftige exotherme Reaktion ein, die äußerlich durch zusätzliche CO_2 -Entwicklung im Kühlbad bemerkt werden kann. Nachdem die gesamte Menge an Chlorschwefelsäure zugegeben war, wurde bis auf 0°C aufgetaut und eisgekühltes Frigen zugegeben. An der Oberfläche der Lösung schied sich ein weißes schmieriges Öl ab, das einer qualitativen Analyse unterzogen wurde:

Bei Zimmertemperatur gab das Öl laufend Schwefeldioxyd ab. Es enthielt viel Chlorid und Sulfat. Die wässrige Lösung reagierte stark sauer und zeigte die charakteristische rote Flammenfärbung des Lithiums.

Nach der Gleichung:



hatten sich sehr wahrscheinlich Lithiumchlorid und Diphenylphosphidoschwefelsäure gebildet, die sich nicht trennen ließen. Eine Reindarstellung der Diphenylphosphidoschwefelsäure auf diesem Wege kann somit nicht erfolgen.

C. Beschreibung der Versuche

=====

I. Darstellung der Ausgangsmaterialien

1.) Reinigung des Stickstoffs

Bei fast allen Versuchen und bei der Darstellung der Ausgangsmaterialien war es notwendig, wegen der Oxydationsempfindlichkeit der Phosphine unter Ausschluß von Luftsauerstoff zu arbeiten. Der gewöhnliche Stickstoff, der in Stahlflaschen in den Handel kommt, enthält noch je nach Reinigung, von der Herstellung, bis zu 1 % Sauerstoff als Verunreinigung. Es wurden eine Reihe Verfahren zur Feinreinigung des Stickstoffs im Laboratorium ausgearbeitet. Als besonders günstig erwies es sich, den Sauerstoff mittels geeigneter Katalysatoren zu Wasser zu reduzieren. Bisher verwendete man einen Katalysator ⁷⁸, den man aus basischem Kupfercarbonat, Ammoniak und Infusorienerde herstellt. Ein fertiger Katalysator wird heute von der BASF geliefert ⁷⁹, dessen aktiver Wirkungsbereich sich von -20°C bis $+200^{\circ}\text{C}$ erstreckt. Ein maximaler Reinigungseffekt wird bei etwa $+170^{\circ}\text{C}$ erreicht. Um noch letzte Spuren von Sauerstoff zurückzuhalten, dient ein hinter den Stickstoffturm geschaltetes Gefäß, das mit salzsaurer Chrom^(II)-chloridlösung ⁸⁰ beschickt ist. Man erhält sie durch Reduktion einer salzsauren Chrom^(III)-chloridlösung mit Zinkgranalien. Die Lösung ist im reduzierten Zustand blau und nach Oxydation grün. Sie kann somit als guter Indikator für die Wirksamkeit des Kupferturmes herangezogen werden. Um vom Stickstoffstrom mitgerissenen Chlorwasserstoff festzuhalten, dient eine Falle mit 50 %iger Kalilauge. Zuletzt wird der Stickstoffstrom noch nacheinander mit konzentrierter Schwefelsäure, festem Ätzkali und Phosphorpentoxyd scharf getrocknet. Die Einstellung der günstigsten Betriebstemperatur des Kupferturmes wurde erreicht durch einen berechneten, zusätzlichen Vorschaltwiderstand.

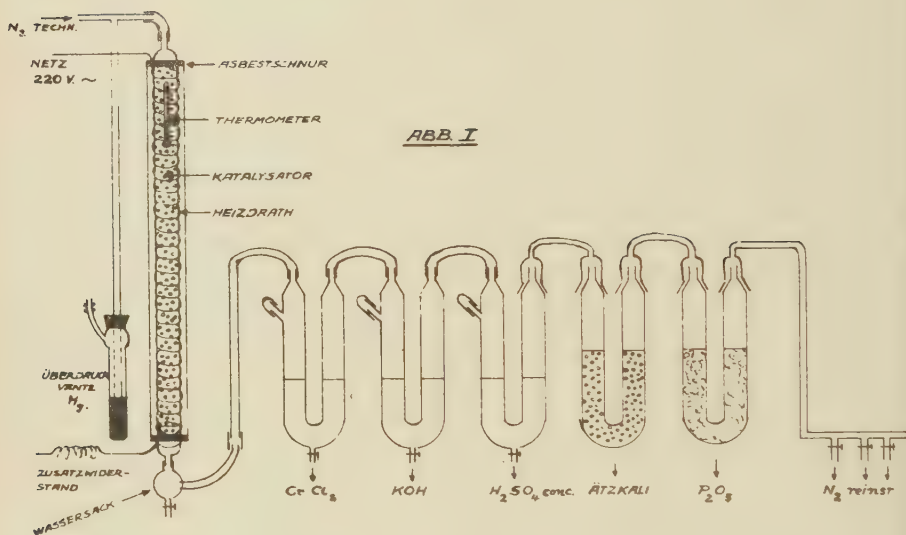


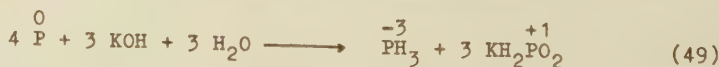
ABB. I

2.) Darstellung von Phosphinen

a. Darstellung von Phosphorwasserstoff PH_3

α.) Durch Disproportionierung aus weißem Phosphor mit Kalilauge 81,8

Die Darstellung des Phosphins PH_3 aus weißem Phosphor und Kalilauge beruht auf einer Disproportionierung des Phosphors. Phosphor (der Oxydationsstufe 0) wird hierbei zu Phosphin (Oxydationsstufe - 3) und Hypophosphit (Oxydationsstufe +1) umgewandelt:



Da bei der Darstellung des Phosphorwasserstoffs auf diese Weise als Nebenprodukt größere Mengen des selbstentzündlichen Diphosphins P_2H_4 beigemengt sind, muß der Phosphorwasserstoff in einem System von Kühlfallen vor der Umsetzung sauber fraktioniert und getrocknet werden. Es empfiehlt sich, auch diesen feinfraktionierten Phosphorwasserstoff stets unter Stickstoff aufzubewahren, da wir die Erfahrung machten, daß scharf getrockneter Phosphorwasserstoff an der Luft selbstentzündlich sein kann ⁸³. Die Nichtbeachtung dieser Tatsache führte zu einer äußerst heftigen Explosion.

β.) Durch Umsetzung von Phosphoniumjodid mit Kalilauge

Frei von Diphosphin erhält man das Phosphin ^{84, 85} durch alkalische Hydrolyse von Phosphoniumjodid:

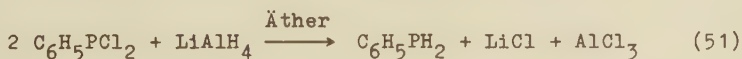


Man läßt auf abgewogene Mengen Phosphoniumjodid einen Überschuß an verdünnter Kalilauge einwirken. Sofort entwickelt sich stürmisch Phosphorwasserstoff. Überschichtet man das Phosphoniumjodid mit Äther, so ist die Phosphorwasserstoffentwicklung besser zu regulieren. Das Phosphin, das mit einem Stickstoffstrom aus dem Entwicklungsgefäß in das Reaktionsgefäß übergetrieben wird, muß noch zur Trocknung je einen Turm mit fester KOH und Phosphorpentoxyd passieren.

Das benötigte Phosphoniumjodid erhält man sehr rein und in guten Ausbeuten nach der Vorschrift von A. W. v. HOFMANN ⁸⁵.

b. Phenylphosphin ^{86, 87}

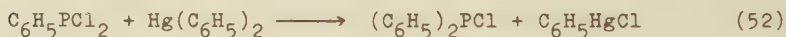
Phenylphosphin wird nach J. HORVAT und A. FURST ⁸⁶ bzw. W. KUCHEN und H. BUCHWALD ⁸⁷ durch Reduktion von Phenyldichlorphosphin ⁸⁸ mit Lithiumalanat in ätherischer Lösung dargestellt:



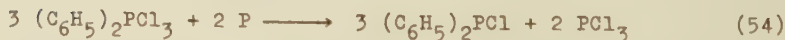
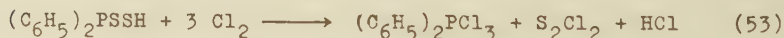
Den sich intermediär dabei bildenden Aluminiumchlorid-Phosphin-komplex zersetzen M. KUCHEN und Mitarbeiter ⁸⁷ durch Hydrolyse, wobei sie reines Wasser verwenden. Es hat sich jedoch als sehr günstig erwiesen, statt Wasser zur Zersetzung des Komplexes verdünnte Salzsäure anzuwenden, da sich dann kein unlösliches Aluminiumhydroxyd ausscheiden kann, welches eine Abtrennung der ätherischen von der wässrigen Schicht wesentlich erschwert. Bei Anwendung dieser Methode können die von W. KUCHEN und H. BUCHWALD angegebenen Ausbeuten an Phosphin noch verbessert werden.

c. Diphenylphosphin ⁸⁷

α.) Diphenylmonochlorphosphin, das für die Reduktion nötige Zwischenprodukt, wird nach einer älteren Vorschrift von J. MEISENHEIMER u.a. ⁸⁹ aus Monophenyldichlorphosphin und Quecksilberdiphenyl hergestellt. Man erhält auch bei verhältnismäßig großen Ansätzen (1,7 kg Hg) nur minimale Ausbeuten an Chlorphosphin (23 g = 15 % d. Theorie):



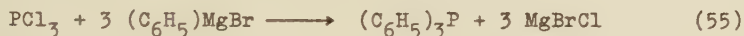
β.) Diphenylmonochlorphosphin läßt sich auch nach einer neueren Vorschrift aus Diphenylthiophosphinsäure ^{90, 91} darstellen. Man erhält aus einem Ansatz etwa 300 g des Chlorphosphins:



Das Diphenylchlorphosphin kann auch nach der Vorschrift von W. KUCHEN ⁸⁷ zu Diphenylphosphin reduziert werden.

d. Triphenylphosphin ⁹²

Triphenylphosphin wurde aus Phenylmagnesiumbromid und Phosphor-
trichlorid hergestellt:



3.) Darstellung von Natriumamalgam

5 %iges Natriumamalgam erhält man nach einer Vorschrift in O.S. ⁹³
durch Eintragen einer bestimmten Menge Natrium in Quecksilber un-
ter Toluol.

4.) Darstellung von Quecksilberdiphenyl

Quecksilberdiphenyl erhält man, wenn man Natriumamalgam mit Brom-
benzol in Toluol am Rückfluß erhitzt. ⁹⁴

5.) Darstellung von Lithiumalanat

Um Lithiumalanat herzustellen, bedient man sich einer Darstel-
lungsweise, die bei G. BRAUER ⁹⁵ beschrieben ist. Man muß nur dar-
auf achten, daß man zu Anfang der Darstellung bereits etwas fer-
tiges Lithiumalanat beifügt, da die Reaktion sich sonst verzögern
kann und dann plötzlich derart heftig einsetzt, daß sie nicht
mehr zu bändigen ist.

6.) Darstellung von Dioxan-SO₃-Addukt

Die Darstellung und Analyse von Dioxan-SO₃ wird von C. M. SUTER ⁹⁶
beschrieben.

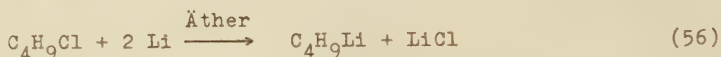
7.) Darstellung einer Schwefeltrioxydlösung in Frigen oder Methylenchlorid

Zur Herstellung von Lösungen von Schwefeltrioxyd in Frigen oder
Methylenchlorid destilliert man aus etwa 65 %igem Oleum Schwefel-
trioxyd über Phosphorpentoxyd in einen Vorlagekolben mit dem ent-

sprechenden Lösungsmittel, der äußerlich mit Eiswasser gekühlt wird. Den Gehalt solcher Lösungen kann man nach Herausnahme eines aliquoten Teiles auf Grund der bei der Hydrolyse entstandenen Schwefelsäure ermitteln.

8.) Darstellung von Butyllithium

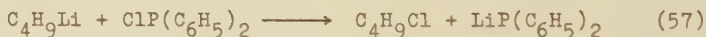
n-Butyllithium erhält man in glatter Reaktion nach der Gleichung:



Die Gehaltsbestimmung der Lithiumbutyllösung erfolgt durch Einbringen eines aliquoten Teiles in überschüssige (n/10) HCl und Rücktitration mit (n/10) NaOH.

9.) Darstellung von Diphenylphosphinlithium

Durch Reaktion von n-Butyllithium mit stöchiometrischen Mengen Diphenylchlorphosphin erhält man Diphenylphosphinlithium ⁹⁸:



II. Analytische Verfahren

1.) Quantitative Bestimmung von Chlor

Chlor wurde nach Hydrolyse durch Fällung mit Silbernitrat als Silberchlorid bestimmt ⁹⁹.

2.) Quantitative Bestimmung von Phosphor

Phosphor wurde, soweit er als Phosphat vorlag, mit einer wässrigen Lösung von Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid als Magnesiumammoniumphosphat MgNH_4PO_4 gefällt und als Magnesiumpyrophosphat $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nach dem Glühen gewogen ¹⁰⁰. Lag der Phosphor organisch gebunden oder in niedrigeren Wertigkeitsstufen vor, so wurden die

Substanzen nach einem von B. WURZSCHMITT ^{101, 102} ausgearbeiteten Verfahren zuerst mit Natriumperoxyd aufgeschlossen.

3.) Quantitative Bestimmung von Schwefel

a. Entweder wurde der als Sulfat vorliegende Schwefel mit Bariumchloridlösung gefällt und als Bariumsulfat gewogen ¹⁰³

b. oder es wurde das bei der Zersetzung der Substanzen entstehende SO_2 quantitativ mit Stickstoff in überschüssige (n/10) Jodlösung übergetrieben und dann mit (n/10) Thiosulfatlösung zurücktitriert.

4.) Quantitative Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Lösungen

Der Gehalt des Schwefeltrioxyds in organischen Lösungsmitteln wurde nach Hydrolyse einer Probe mit viel Wasser aus dem Verbrauch bei der Titration mit (n/10) NaOH errechnet.

5.) Gehaltsbestimmung von Lithiumalanatlösungen in Äther

Die Gehaltsbestimmung der Lösungen von Lithiumalanat in Äther beruhen auf der acidimetrischen Titration des durch Hydrolyse gebildeten Lithiumhydroxyds.

6.) Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff

Die C-H - Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des hiesigen Instituts von H. SCHULZ oder von Dr. A. SCHÖLLER/Kronach durchgeführt.

7.) Quantitative Bestimmung des Stickstoffs

Die quantitative, gasvolumetrische Analyse des Stickstoffs erfolgte teilweise im Mikroanalytischen Laboratorium des hiesigen Instituts, teils bei Herrn Dr. BOCK, dem ich auch an dieser Stelle nochmals herzlich danken möchte.

III. Durchführung der Versuche

1.) Umsetzungen von Phosphorwasserstoff mit Schwefeltrioxyd in verschiedenen Lösungsmitteln

Versuch 1

Zweck: Umsetzung einer Lösung von Schwefeltrioxyd in Methylenchlorid mit flüssigem Phosphorwasserstoff bei tiefen Temperaturen.

Durchführung: In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 5 g (0,147 Mol) aus weißem Phosphor und Kalilauge hergestellten und durch zweimalige Fraktionierung von Diphosphin befreiten Phosphorwasserstoff vorgelegt und mittels eines Petrolätherkühlbades auf ca. -90°C gehalten. Unter heftigem Stickstoffstrom wurden langsam 115 ml (0,367 Mol) einer auf 0°C vorgekühlten Lösung von Schwefeltrioxyd in trockenem Methylenchlorid zugetropft. Eine Gehaltsbestimmung der Methylenchlorid-Schwefeltrioxydlösung hatte 0,32 mmol/ml ergeben. Die Reaktionsmischung wurde dann unter Stickstoff aufgetaut bis etwa 0°C und das Methylenchlorid unter Zwischenschaltung eines CaCl_2 -Trockenturmes im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein öliges, brauner Rückstand, der keinen Geruch nach Phosphin mehr aufwies. An der Gefäßwandung schieden sich wenig farblose Kristalle ab. Durch qualitative Untersuchung konnten nur geringe Mengen Phosphat nachgewiesen werden. Eine Reaktion zwischen Phosphorwasserstoff und Schwefeltrioxyd findet also unter den gegebenen Bedingungen nur in geringem Maße statt. Phosphorwasserstoff verflüchtigt sich spätestens beim Abdestillieren des Methylenchlorids im Wasserstrahlvakuum.

Der Sulfatnachweis ergab bei einer Einwaage von 1,6046 g Substanz als Mittelwert aus mehreren 1/10 Proben 269,0 mg BaSO_4 . Dies entspricht einem Schwefelgehalt von 23 %. Der theoretische Schwefelgehalt für reines Schwefeltrioxyd liegt bei 40 %. Da aber nur wenig Phosphor im Reaktionsprodukt nachzuweisen war, mußte ein Angriff des Lösungsmittels erfolgt sein.

Ergebnis: Flüssiger Phosphorwasserstoff reagiert mit einer Lösung von Schwefeltrioxyd in Methylenchlorid nicht oder zumindest nur in ganz geringem Maße.

Versuch 2

Zweck: Umsetzung von gasförmigem Phosphorwasserstoff mit einer Lösung von Schwefeltrioxyd in Methylenchlorid bei 0°C .

Durchführung: Da sich in Versuch 1 keine erfolgreiche Umsetzung von Phosphin mit Schwefelsäureanhydrid bei -90°C erzielen ließ, und da sich flüssiger Phosphorwasserstoff ohne geschlossene Apparatur nicht einfach handhaben läßt (bei Wiederholung des Versuchs 1 hatte sich der Phosphorwasserstoff während der Destillation entzündet und zu einer heftigen Explosion geführt), wurde eine berechnete Menge von 1,7 g (0,050 Mol) Phosphin aus 8 g Phosphoniumjodid entwickelt und in eine eisgekühlte Lösung der dreifachen Molmenge an Schwefeltrioxyd (0,150 Mol), gelöst in 47 ml Methylenchlorid, geleitet.

Es trat eine Redoxreaktion ein, wie aus dem entwickelten Schwefeldioxyd (Geruch) und wenig Schwefelwasserstoff (Bleiazetatlösung) geschlossen werden konnte.

Nach Abdestillieren des Methylenchlorids bei Zimmertemperatur im Wasserstrahlvakuum, zuletzt auch im Ölpumpenvakuum, hinterblieb ein öliges, schwach braunes Produkt. Es zeigt keinen Geruch nach Phosphin und reagiert heftig mit Wasser, wobei stark saure Reaktion der Lösung auftritt.

Quantitative Analyse:

Zur Analyse wurden 393,6 mg Substanz eingewogen und in einem 250 ml Messkolben in Wasser aufgenommen. Zur Analyse von Phosphor und Schwefel dienten je zwei 50 ml Proben. Ebenso wurde die Ermittlung der Säureäquivalente mittels zweier Parallelbestimmungen von je 20 ml Lösung vorgenommen:

Schwefelbestimmung als Bariumsulfat:

Eingesetzt: Je $1/5$ von 393,6 mg

Auswaage : 135,3 mg bzw. 137,5 mg BaSO_4

Dies entspricht einem Mittelwert von 93,7 mg Schwefel
= 23,8 % Schwefel.

Phosphorbestimmung als Magnesiumphosphat:

Eingesetzt: Je $1/5$ von 393,6 mg

Auswaage : 23,0 mg bzw. 23,6 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht einem Mittelwert von 32,4 mg Phosphor
= 8,2 % Phosphor.

Bestimmung der Säureäquivalente:

Eingesetzt: Je 1/12,5 von 393,6 mg

Verbrauch : 5,86 ml bzw. 5,84 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht einem Mittelwert von $\frac{5,85 \cdot 12,5}{10} = 7,3$

= 7,3 Säureäquivalente.

Für ein gemischtes Anhydrid der Phosphor- und der Schwefelsäure $(\text{HO})\text{OP}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ liegen die theoretischen Werte:

Schwefel: 24,8 % Phosphor: 12,0 % Säureäquivalente: 7.

Ergebnis: Wenn man berücksichtigt, daß bei dieser Darstellung und Aufbereitung sicher auch andere Anhydride, wie z.B. $\text{OP}(\text{OSO}_3\text{H})_3$ und $(\text{HO})_2\text{OPOSO}_3\text{H}$ entstehen können und wie später gezeigt wird, auch Methylensulfat als Verunreinigung enthalten sein konnte, stimmen die Werte auf ein Anhydrid $(\text{HO})\text{OP}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ noch einigermaßen. Auch besteht die Möglichkeit, daß bei der schonenden Entfernung des Methylenchlorids noch Reste des Lösungsmittels von der Substanz festgehalten wurden.

Versuch 3

Zweck: Wiederholung von Versuch 2 bei -78°C .

Durchführung: Ebenso wie bei Versuch 2 wurden aus 8 g Phosphoniumjodid 1,7g (0,050 Mol) Phosphorwasserstoff entwickelt und durch 47 ml Methylenchloridlösung (0,150 Mol), die mit Hilfe eines Tri-Trockeneisbades auf -78°C gekühlt waren, hindurchgeleitet. Beim Auftauen nach Beendigung des Versuchs, ließen sich sowohl Schwefeldioxyd als auch Schwefelwasserstoff nachweisen.

Das Lösungsmittel wurde, wie im vorhergehenden Versuch, abdestilliert und der Rückstand darauf quantitativ analysiert:

Die Einwaage betrug 158,8 mg Substanz, die in einem Meßkolben mit Wasser zersetzt und auf 250 ml aufgefüllt wurde. Die Bestimmung von Schwefel und Phosphor erfolgte in zwei 50 ml Proben als Parallelbestimmungen. Ebenfalls wurde wieder die Zahl der Säureäquivalente ermittelt:

Schwefel als BaSO_4 :

Eingesetzt: Je 1/5 von 158,8 mg

Auswaage : 479,2 und 480,1 mg BaSO_4

Dies entspricht: 32,9 mg Schwefel = 20,7 % Schwefel.

Phosphor als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$:

Eingesetzt: Je $1/5$ von 158,8 mg

Auswaage : 19,2 und 19,4 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 26,9 mg Phosphor = 16,9 % Phosphor.

Bestimmung der Säureäquivalente:

Eingesetzt: Je $1/12,5$ von 158,8 mg

Verbrauch : 20,19 und 20,00 ml(n/10) NaOH

Dies entspricht ungefähr 25 Säureäquivalenten.

Ergebnis: Es kann sich, wie aus den Analysendaten hervorgeht, nicht um ein einfaches Säureanhydrid zwischen Phosphor- und Schwefelsäure handeln, sondern um höher kondensierte Anhydride.

Versuch 4

Zweck: Umsetzung von Phosphorwasserstoff mit einem Überschuß an Schwefeltrioxyd.

Durchführung: Zu 110 ml einer Lösung von Schwefeltrioxyd in Methylenchlorid (0,350 Mol SO_3) wurden unter Eiskühlung 0,05 Mol PH_3 , entwickelt aus 8 g Phosphoniumjodid, geleitet. Nach Beendigung der Reaktion, bei der heftige Schwefeldioxydentwicklung beobachtet werden konnte, wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Schwefeltrioxyd zuletzt am Hochvakuum bei $+60^\circ \text{C}$ entfernt.

Als Reaktionsprodukt hinterbleiben weiße Nadeln in einem fast farblosen Öl. Die Kristalle wurden von dem anhaftenden Öl, bei dem es sich wieder um ein Gemisch von Säureanhydriden handelte, durch Abpressen auf dem Tonteller unter Feuchtigkeitsausschluß im Stickstoffkasten befreit. Der Schmelzpunkt der farblosen Kristalle lag bei 105°C . Die Kristalle hatten folgende Eigenschaften:

unlöslich in:

kaltem Wasser, Alkali, Äther, Benzol,

löslich in:

heißem Wasser (unter Zersetzung), Aceton, Eisessig.

Sie riechen stark nach Formalin. Die qualitative Analyse ergab viel Sulfat aber kein Phosphat.

Quantitative Analyse:

Schwefel als BaSO_4 (nach Wurzschnittaufschluß):

Einwaage: 94,3 mg

Auswaage: 187,0 mg BaSO_4

Dies entspricht: 25,7 mg Schwefel = 27,2 % Schwefel.

C-H - Analyse:

Kohlenstoff:

Einwaage: 4,27 mg

Auswaage: 1,49 mg CO_2

Dies entspricht: 9,52 % Kohlenstoff.

Wasserstoff:

Einwaage: 4,27 mg

Auswaage: 1,05 mg H_2O

Dies entspricht: 2,75 % Wasserstoff.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung:

Lösungsmittel: Eisessig ($K_{\text{kryosk.}} = 3,9^\circ \text{C/Mol}$)

Einwaage: 25,3 g Eisessig

Substanzeinwaage: 0,148 g, $T = 0,23$

$\text{Mg}_{\text{gefund.}} = 99$, $\text{Mg}_{\text{theor.}} = 110$

Ergebnis: Bei der Umsetzung war das Lösungsmittel angegriffen worden. Der gebildete Festkörper konnte als Methylensulfat identifiziert werden.

(Theorie: S = 29,1 %, C = 10,9 %, H = 1,82 %, Mg = 110)

Versuch 5

Zweck: Um den Einfluß eines polaren Lösungsmittels auf den Reaktionsablauf zu studieren, wurde die Umsetzung von Phosphorwasserstoff mit Schwefeltrioxyd in flüssigem Schwefeldioxyd untersucht.

Durchführung: Das Phosphin wurde in gleicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen aus Phosphoniumjodid und Kalilauge hergestellt und getrocknet. In einem Vorversuch wurde festgestellt, daß flüssiges Schwefeldioxyd mit Phosphorwasserstoff unter den später bei der Reaktion mit Schwefeltrioxyd angewendeten Bedingungen nicht reagiert. Es wurden nun aus 87 g Oleum 10 g SO_3 (0,125 Mol) her-

ausdestilliert und in einer Vorlage, die verflüssigtes Schwefeldioxyd enthielt (ca. 50 ml) aufgenommen. Während aus 20,3 g Phosphoniumjodid 4,25 g (0,125 Mol) Phosphorwasserstoff entwickelt und mit Hilfe eines Stickstoffstromes langsam in die SO_2/SO_3 -Lösung geleitet wurden, war das Reaktionsgefäß mittels eines Trichloräthylen-Kohlensäurebades auf -70°C gekühlt worden. Nach Auftauen und Abdestillieren des Schwefeldioxyds, wobei zuerst Schwefelwasserstoff entwich, konnte ein festes gelbrotes uneinheitliches Reaktionsprodukt erhalten werden. Die Substanz zeigte bei der qualitativen Untersuchung folgende Eigenschaften:

Sie riecht stark nach Schwefelwasserstoff und gibt mit wässrigem Alkali beim Erhitzen Phosphin ab. Sie ist leicht entzündbar und verbrennt dabei mit fahlblauer Flamme. Die alkalische Lösung reduziert Ammoniummolybdatlösung. Ausserdem läßt sich nach Ansäuern mit konzentrierter Salpetersäure Phosphat als Ammoniummolybdophosphat nachweisen. Sulfat war in der Ursubstanz nicht mehr nachweisbar. Sie ließ sich weder in Wasser noch in Schwefelkohlenstoff vollständig lösen.

Quantitative Analyse:

Um eine quantitative Phosphor- und Schwefelbestimmung durchführen zu können, mußte zuvor ein Wurzschmittaufschluß ausgeführt werden.

Einwaage: 884,8 mg

Die aufgeschlossene Substanz wurde gelöst und in einem 250 ml Meßkolben aufgefüllt. Für Schwefel und Phosphor wurden je zwei 50 ml Proben entnommen:

Schwefel als BaSO_4 :

Auswaage: 118,7 mg bzw. 118,2 mg BaSO_4

Dies entspricht: 81,4 mg Schwefel = 9,2 % Schwefel.

Phosphor als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$:

Auswaage: 198,8 mg bzw. 203,9 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 280 mg Phosphor = 31,7 % Phosphor.

Ergebnis: Wie aus den Analysendaten und den Befunden der qualitativen Untersuchungen hervorgeht, muß es sich bei dem Produkt um ein buntes Gemisch von Phosphorsulfiden mit elementarem rotem Phosphor und auch Phosphorsäure handeln. Es ist daneben wahrscheinlich, daß auch etwas weißer Phosphor beigemischt ist.

Versuch 6

Zweck: Umsetzung von Phosphorwasserstoff mit Schwefeltrioxyd in Frigen 11.

Durchführung: Zur Abrundung der vorangegangenen Versuche sollte noch geprüft werden, zu welchem Ergebnis eine Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Phosphorwasserstoff in Frigen 11, einem gegen beide Reaktionspartner bei tiefen Temperaturen stabilen Lösungsmittel führen würde. Zu diesem Zwecke wurde zuerst durch Eindestillieren von SO_3 aus Oleum in mit Eiswasser gekühltes Frigen 11, eine etwa 35 %ige Schwefeltrioxydlösung hergestellt. Davon wurden 18 ml (80 mmol SO_3) in einer auf -10°C gekühlten Falle vorgelegt, aus 3,2 g Phosphoniumjodid 0,67 g (20 mmol) Phosphorwasserstoff entwickelt und mit Hilfe von trockenem Stickstoff in die Lösung eingeleitet.

Es bildet sich ein gelbroter Festkörper, der nach Abfiltrieren in einer Umkehrfritte unter Feuchtigkeitsausschluß untersucht wurde. Er zeigt rein äußerlich sowie bei qualitativen Untersuchungen die gleichen Eigenschaften wie der in (Versuch 5) dargestellte Körper.

Ein Versuch, bei dem 5 ml Äther zugesetzt wurden, brachte kein anderes Ergebnis.

Ergebnis: Auch die Umsetzung in Frigen 11 führt nicht zu einem Phosphin-Schwefeltrioxydaddukt oder gar zu Phosphidoschwefelsäure, die durch Umlagerung aus diesem hervorgehen könnte, sondern man erhält nur mehr oder weniger extreme Redoxreaktionen.

Versuch 7

Zweck: Prüfung der Möglichkeit einer Umsetzung von Phosphorharnstoff mit Oleum.

Durchführung: Bekanntlich führt die Reaktion von Oleum mit Harnstoff glatt zu Amidoschwefelsäure. Die Reaktion läßt sich so einfach durchführen, daß sie als Praktikumversuch für Anfänger Anwendung findet. Harnstoff und Oleum sind zwei leicht zugängliche großtechnische Produkte, die unter Eiskühlung vorsichtig vereinigt

werden und dabei unter Kohlensäureentwicklung als Hauptprodukt Amidoschwefelsäure liefern. Versucht man diese Reaktionsweise auf die Chemie des Phosphors zu übertragen, so erweist sich bereits die Suche nach einer Methode zur Gewinnung des monomeren Phosphorharnstoffs als erfolglos. Die zu dessen Darstellung von G. CUNEO ausgearbeitete Vorschrift aus Phosgen und Phosphin (PH_3) wurde nachgearbeitet und führte, in Übereinstimmung mit der Literatur, bei mehreren Versuchen jeweils nur zu sehr hochschmelzenden, polymeren Verbindungen.

In einem 50 ml Schliffkölbchen wurden unter Stickstoffatmosphäre 3 g (0,019 Mol bezogen auf H_2PCOPH_2) des hellgelben hochschmelzenden Präparates in 4 ml conc. H_2SO_4 aufgeschlämmt und nach Kühlung mit Eiswasser auf 0°C mit 6 ml 65 %igem Oleum versetzt. Es tritt äußerlich sichtbar eine mäßige Gasentwicklung ein, die nach etwa einer Viertelstunde zum Stillstand kommt. Bei der Prüfung des entwickelten Gases mit Kaliumjodidstärkepapier wurde dieses entfärbt. Versetzt man das zurückbleibende Gemisch mit Ammoniummolybdatlösung, so läßt sich Phosphat darinnen nachweisen. Ein Geruch nach Phosphin konnte auch bei Zugabe von Alkali zur wässrigen Lösung nicht mehr wahrgenommen werden.

Ergebnis: Aus dem oben beschriebenen Versuch läßt sich nur aussagen, daß bei der Reaktion von polymerem Phosphorharnstoff mit Oleum eine Redoxreaktion eintritt, die hauptsächlich zu Phosphorsäure und Schwefeldioxyd als Endstufen des Prozesses führt.

Quantitative Analysen hätten nicht viel Sinn gehabt, zumal es sich bei dem Ausgangsprodukt nicht um eine vollständig reine, einheitliche Substanz handelte.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche 1 - 7

Nachdem aus den dieser Arbeit vorangegangenen Untersuchungen mit festem bzw. flüssigem Schwefeltrioxyd hervorgegangen war, daß statt der gewünschten Adduktbildung und nachfolgender Protonenwanderung stets der Phosphor in höhere und der Schwefel in niedrigere Oxydationsstufen übergeführt wurden, sollten die Umsetzungen unter schonenden Bedingungen (tiefer Temperatur und in Lösungsmitteln) nochmals überprüft werden.

Eine Reaktion im gewünschten Sinne:



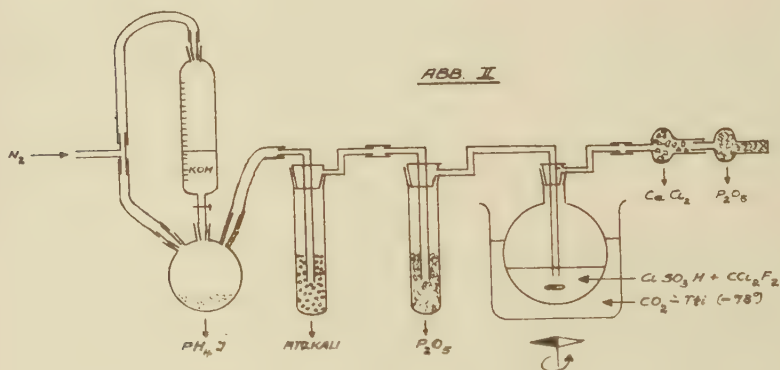
ließ sich im Temperaturgebiet zwischen -78°C und 0°C nicht erreichen in Methylenchlorid, Frigen 11 und flüssigem Schwefeldioxyd. Ein Zusatz von Diäthyläther, der die Wanderung des Protons erleichtern sollte und außerdem möglicherweise eine Stabilisierung der erwarteten Schwefelsäure herbeigeführt hätte, blieb ohne Erfolg.

2.) Umsetzungen von Phosphorwasserstoff mit Chlorschwefelsäure

Versuch 8

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Phosphorwasserstoff.

Durchführung: Zuerst soll kurz die verwendete Apparatur beschrieben werden:



Die gesamte Apparatur wurde bei diesem und den folgenden Versuchen vor Beginn einer jeden Umsetzung mit Stickstoff gespült, der

zuvor im Kupferturm von Sauerstoffrestverunreinigungen befreit worden war. Sie bestand prinzipiell aus drei Teilen:

Teil 1 diente der Entwicklung von reinem Phosphorwasserstoff, der zweite der Trocknung desselben und im dritten Teil erfolgte die Umsetzung der beiden Komponenten.

Die einzelnen Kolben und Fallen waren durch Glasschliffe oder Polyäthylenschläuche miteinander verbunden. Um den Zutritt von Luftfeuchtigkeit von außen zu verhindern, bildeten zwei Trockentröhrchen mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd den Abschluß der Apparatur. Das Reaktionsgut konnte mit Hilfe eines Magnetrührers intensiv gerührt und notfalls erhitzt werden. Daneben bestand die Möglichkeit, mit einem Kältebad beliebig stark zu kühlen.

Im Reaktionskolben, der ungefähr 100 ml Fassungsvermögen besaß, wurden 6 g = 3,4 ml (51,6 mMol) Chlorschwefelsäure (rein nach Merck) vorgelegt und mit etwa 25 ml Frigen 11 überschichtet. Durch turbinieren mit Hilfe des Magnetrührers konnte die Chlorschwefelsäure in Frigen suspendiert werden. Nachdem das Reaktionsgefäß durch ein Kältebad (Trockeneis-Trichloräthylen) einige Zeit auf -78°C abgekühlt und die ganze Apparatur mit Stickstoff gefüllt worden war, konnte mit der vorsichtigen Entwicklung des Phosphorwasserstoffs [1,73 g (51,6 mMol) aus 8,35 g Phosphoniumjodid] begonnen werden. Man läßt aus einem Tropftrichter sehr langsam 25 ml verdünnte Kalilauge zutropfen. Um ein Entweichen des Phosphorwasserstoffs durch den Tropftrichter zu vermeiden, leitet man einen Teil des Stickstoffs in den Tropftrichter.

Im ersten Moment verlief die Phosphorwasserstoffentwicklung ruhig, doch kurz nach dem Auftreffen der ersten Tropfen Kalilauge auf das Phosphoniumjodid entzündete sich der Phosphorwasserstoff an der Austrittsstelle ins Freie am Phosphorpentoxydrohr. Gleichzeitig schied sich roter Phosphor und ein gelbes Produkt, das vielleicht als polymerer Phosphorwasserstoff $(\text{PH})_x$ anzusprechen ist, an den Wänden des Calciumchloridröhrchens aus. Trotz starkem Stickstoffstrom kam die Flamme erst nach einigen Minuten zum Erlöschen. Es konnte also keine quantitative Umsetzung erfolgt sein.

Beim kurzfristigen Entfernen des Kühlgefäßes und Abstellen des Rührers konnte man neben einem hellbraunen Öl, welches die untere

Schicht bildete, im oberen Teil der Lösung gelbe Flocken wahrnehmen.

Während des Auftauens auf Zimmertemperatur entwickelte sich aus dem Reaktionsgemisch HCl. Die gelben Flocken verschwanden allmählich und es blieben noch 2 Schichten. Die obere Schicht dürfte aus Frigen bestanden haben, die untere aus einem Gemisch von Chlorschwefelsäure und wenig Phosphidoschwefelsäure. Es wurde versucht, durch schnelles Abtrennen im Scheidetrichter die beiden Schichten zu trennen und anschließend die ölige Schicht zu analysieren. In dem Moment, als die ölige Schicht fast im Schlenkrohr war, in dem sie aufbewahrt werden sollte, erfolgte eine explosionsartige Zersetzung der Substanz.

Ergebnis: Es konnte sich bei der Explosion nicht um eine einfache Phosphorwasserstoff-Sauerstoffexplosion gehandelt haben, da sowohl der Trichter als auch das Schlenkrohr unter Stickstoff gestanden hatten. Vielmehr muss eine Redoxreaktion der gebildeten Phosphidoschwefelsäure eingetreten sein.

Versuch 9

Zweck: Wiederholung von Versuch 8 zur Isolierung bzw. Analyse der Phosphidoschwefelsäure.

Durchführung: Die Umsetzung verlief wie bei Versuch 8. Der Phosphorwasserstoff entzündete sich auch diesmal an der Öffnung des Phosphorperoxydrohres. Beim Auftauen erfolgte bereits unterhalb Zimmertemperatur eine Explosion des Reaktionskolbens.

Ergebnis: Das Reaktionsprodukt ist anscheinend so zersetzlich, daß es sich bei Zimmertemperatur nicht isolieren läßt.

Versuch 10

Zweck: Um eine Stabilisierung der entstandenen Säure herbeizuführen, wurde dem Gemisch aus Chlorschwefelsäure und Frigen 3 ml Äther hinzugefügt.

Durchführung: Die Durchführung und die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner wurden wie bei den vorhergehenden Versuchen beibe-

halten. Nachdem das Reaktionsgemisch ohne die bei den beiden anderen Versuchen beobachtete Zersetzung aufgetaut werden konnte, sollte diesmal auf eine Trennung der beiden Schichten verzichtet werden. In den mit Eiswasser gekühlten und mit dem Magnetrührer vorsichtig gerührten Reaktionskolben, der außerdem unter Stickstoffatmosphäre gehalten wurde, sollte eine alkalische Lösung von Wasserstoffperoxyd langsam zugetropft werden, um den Phosphor zur Stufe der Phosphorsäure aufzuoxydieren. Man hätte dann eine Verhältnisanalyse von Phosphor zu Schwefel und eventuell zu Chlor durchführen können. Die ersten Tropfen der alkalischen Peroxydlösung verursachten jedoch bereits, daß die Reaktionsmischung augenblicklich verpuffte.

Der kleine Rest übriggebliebener Lösung wurde in Wasser aufgenommen und qualitativ untersucht. Er enthielt Phosphat, Sulfat und Chlorid.

Ergebnis: Aus dem Vorhandensein von Chlorid können wir ersehen, daß sich Phosphorwasserstoff nicht quantitativ mit der Chlorschwefelsäure umgesetzt hatte. Andererseits macht der Nachweis von Phosphat in der zersetzten Lösung neben der explosionsartigen Zersetzung des Reaktionsgemisches die Bildung von Phosphidoschwefelsäure zumindest in geringen Ausbeuten wahrscheinlich.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche 8 - 10

Eine Reindarstellung von Phosphidoschwefelsäure scheitert auf diesem Wege sowohl an der unvollständigen Reaktion zwischen Chlorschwefelsäure und Phosphorwasserstoff, als auch an der großen Unbeständigkeit zweier so extremer Wertigkeitsstufen in einem so kleinen Molekül, in dem kaum eine Möglichkeit der Stabilisierung gegeben ist. Die innere Salzbildung, die vermutlich die ungewöhnliche Stabilität der Amidoschwefelsäure bedingt, ist bei der hypothetischen Phosphidoschwefelsäure anscheinend nicht mehr möglich.

3.) Untersuchungen über Redoxreaktionen zwischen Phenylphosphin und Schwefeltrioxyd und Diskussion eines Adduktes von Phenylphosphin an Schwefelsäureanhydrid

Versuch 11

Zweck: Untersuchung der Reaktionsweise von Phenylphosphin mit Schwefeltrioxyd ohne Lösungsmittel im Molverhältnis 1:1.

Durchführung: In einem 100 ml Schliffkolben wurden 1,591 g (19,9 mmol) aus 65 %igem Oleum herausdestillierten Schwefeltrioxyds vorgelegt und nach Kühlen mit flüssiger Luft vorsichtig aus einem Tropftrichter 2,191 g (19,9 mmol) $C_6H_5PH_2$ zugetropft. Tropftrichter und Kolben waren mit Stickstoff gefüllt, um eine teilweise Oxydation des Phenylphosphins durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Es trat die Umsetzung der beiden Komponenten zu einem einheitlich aussehenden gelben Produkt ein. Beim Versuch der Entnahme einer Probe des noch tiefgekühlten Adduktes mit dem Spatel blähte sich die Substanz auf, wobei ein deutlicher Geruch nach Schwefeldioxyd wahrzunehmen war. Die Substanz entfärbte und verflüssigte sich dabei. Die Flüssigkeit zeigte noch den charakteristischen, widerlichen Geruch des Phenylphosphins. Es wurde mit einem vorgekühlten Spatel eine weitere Probe entnommen und so gleich in Wasser gebracht. Die Hydrolyse der Substanz erfolgte unter Aufzischen, die gelbe Färbung verschwand augenblicklich. Es bildete sich eine trübe wässrige Lösung, die auf Grund entstandener Schwefelsäure stark sauer reagierte. Der Rest des Reaktionsproduktes zersetzte sich beim Entfernen der flüssigen Luft unter großer Wärmeentwicklung bereits bevor Zimmertemperatur erreicht war zu einer farblosen Flüssigkeit. Nach mehrstündigem Stehen unter Stickstoff schieden sich wenig weiße Kristalle ab, die am Teller noch von anhaftendem Ausgangsmaterial befreit wurden und auf Grund ihres Schmelzpunktes von $150^{\circ}C$ noch nicht genau identifiziert werden konnten. Die Substanz war schwefelfrei, roch jedoch noch stark nach Phenylphosphin.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefeltrioxyd im Molverhältnis 1:1 läßt sich nur bei tiefen Temperaturen

eine gelbe Additionsverbindung erhalten. Sie zersetzt sich beim Erwärmen unter Abgabe von Schwefeldioxyd.

Versuch 12

Zweck: Nähere Untersuchung der auch bei Versuch 11 gebildeten weißen Kristalle.

Durchführung: Zu 1,0722 g (13,38 mMol) Schwefeltrioxyd wurden unter Kühlung mit flüssiger Luft sehr langsam 1,475 g (13,38 mMol) Phenylphosphin zugetropft. Es trat keine sichtbare Reaktion ein. Die Komponenten schienen, ohne miteinander reagiert zu haben, ausgefroren zu sein. Erst beim Auftauen (Schmelzpunkt des Phenylphosphins), trat die Reaktion mit aller Heftigkeit ein, da bereits die Gesamtmengen vereinigt waren. Die intermediär gebildeten Kristalle zersetzten sich sehr schnell unter Freiwerden des gesamten Schwefeldioxyds mit großer Wärmetönung. Der Tropftrichter wurde aus dem Reaktionskolben herausgeschleudert und zertrümmert. Das Reaktionsprodukt konnte trotzdem isoliert und am Hochvakuum von noch anhaftendem restlichen Schwefeltrioxyd befreit werden. Auch bei dieser Umsetzung konnten keine größeren Mengen der weißen Kristalle gewonnen werden, jedoch blieben größere Mengen von unangegriffenem Phenylphosphin zurück.

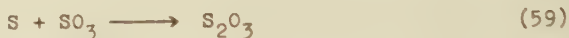
Ergebnis: Die Heftigkeit der Reaktion, die Bildung von Schwefeldioxyd und die Tatsache, daß immer unumgesetztes Phenylphosphin hinterbleibt, lassen auf eine Redoxreaktion schließen, bei der das Oxydationsmittel im Unterschuß vorliegt.

Versuch 13

Zweck: Erreichung einer quantitativen Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefeltrioxyd ohne Lösungsmittel durch die Wahl des Molverhältnisses 1:3.

Durchführung: In der Standardapparatur wurden 3,2404 g (40,5 mMol) Schwefeltrioxyd vorgelegt und nach Kühlung mit flüssiger Luft mit 1,486 g (13,5 mMol) Phenylphosphin versetzt. Erst nach dem Auftauen beobachtet man die Vereinigung der Reaktionspartner unter

Feuererscheinung. Die kurzfristig gebildeten gelben Kristalle zersetzten sich sogleich zu einer dunkelgrünen, zähflüssigen Masse. Die unerwartet auftretende Farberscheinung ist sehr wahrscheinlich auf die Reaktion von intermediär gebildetem elementarem Schwefel mit überschüssigem Schwefeltrioxyd zurückzuführen:



Bei der heftigen Reaktion unter Feuererscheinung ließ sich eine Reihe unübersichtlicher Nebenreaktionen nicht ausschließen. Unter anderem bildeten sich neben dem bereits erwähnten elementaren Schwefel auch, durch Geruch deutlich wahrnehmbare Mengen an Schwefelwasserstoff. Da sich in dem wasserlöslichen Produkt bereits ohne Aufschluß mit Natriumperoxyd qualitativ größere Mengen Phosphat mit Ammoniummolybdat nachweisen ließen, mußte zumindest teilweise eine durchgreifende Oxydation des Phenylphosphins erfolgt sein.

Quantitative Analyse des Reaktionsproduktes:

Zum quantitativen Nachweis des Schwefels und Phosphors als Bariumsulfat und als Magnesiumpyrophosphat erfolgte ein Aufschluß der Substanz mit Natriumperoxyd und Glykol in der Wurzschmittbombe. Die aufgeschlossene Substanz wurde in Wasser gelöst, nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das Peroxyd verkocht und in einem Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt. Für die Schwefel- und Phosphorbestimmung wurden jeweils 100 ml-Proben entnommen.

Schwefel als Bariumsulfat:

Einwaage: 105,4 mg

Auswaage: 82,8 mg BaSO_4

Dies entspricht: 28,4 mg Schwefel = 26,98 % Schwefel.

Phosphor als Magnesiumpyrophosphat:

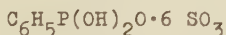
Einwaage: 105,4 mg

Auswaage: 6,1 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 4,25 mg Phosphor = 4,0 % Phosphor.

Aus den Analysenergebnissen läßt sich ein Atomverhältnis von Phosphor:Schwefel = 1:6 berechnen.

Nimmt man als Hauptreaktion eine Bildung von Phenylphosphonsäure an, so kann man aus dem Atomverhältnis auf eine Zusammensetzung von:



schließen.

Bei der Bestimmung der Säureäquivalente ergäbe sich ein theoretischer Verbrauch an n/10 NaOH von 53 ml.

Der durch Titration erhaltene tatsächliche Wert liegt bei 55 ml n/10 NaOH. (Einwaage: 243,3 mg, Indikator: Phenolphthalein).

Ergebnis: Durch die Heftigkeit der Reaktion konnte kein klarer stöchiometrischer Reaktionsablauf gefunden werden. Der zu hohe Wert bei der Säurebestimmung ist durch die Anwesenheit von Phosphorsäure zu erklären.

versuch 14

Zweck: Zur schonenden und übersichtlichen Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Phenylphosphin wurde die Reaktion in trockenem Frigen 11 durchgeführt.

Durchführung: Um Frigen 11 zu trocknen, versetzt man es in einem Schliffkolben mit P_4O_{10} und verschließt den Kolben mit einem P_4O_{10} -Trockenröhrchen. Das mit Eiswasser gekühlte Gemisch wird ca. 2 Stunden mit einem Magnetrührer turbiniert und das trockene Frigen zuletzt abdestilliert.

In etwa 20 ml des so getrockneten und destillierten Frigens wurden 848,6 mg Phenylphosphin (7,7 mMol) gelöst und langsam zu dem mit einer Kältemischung aus Trichloräthylen-Trockeneis auf -78°C gekühlten festen Schwefeltrioxyd 1,7701 g (22,13 mMol) getropft.

Bereits während des Zutropfens der Phenylphosphinlösung bildete sich wieder die gelbe Additionsverbindung, die in Frigen unlöslich ist.

Nach dem Zusammenbringen der Gesamtmenge der Reaktionspartner wurde noch 10 min. gerührt und das Lösungsmittel bei -40°C abdestil-

liert. Es hinterblieb das gelbe Addukt im Gemisch mit überschüssigem Schwefeltrioxyd. Beim Auftauen zersetzt sich die hellgelbe Masse zu einem schmutzigen Öl. Es entweicht dabei gasförmiges Schwefeldioxyd, das in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangen und mit Normaljodlösung bestimmt wurde. Zu diesem Zweck treibt man das beim Auftauen verdampfende Schwefeldioxyd mit einem schwachen Stickstoffstrom in eine mit Jodlösung beschickte Vorlage über.

Aus dem am Hochvakuum von restlichem Schwefeldioxyd befreiten Öl schieden sich größere Mengen weißer Kristalle aus, die nach Reinigung von Schmieren am Tonteller und mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser auf Grund ihres Schmelzpunktes und der quantitativen Phosphoranalysen als Phenylphosphonsäure erkannt wurden.

Quantitative Analyse der Kristalle: Fp. 156°C

Einwaage: 122,2 mg zum Wurzschmittaufschluß für Phosphat

Auswaage: 85,6 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 23,8 mg Phosphor = $\underline{19,5\% \text{ Phosphor}}$
(Theorie = 19,62 %)

Bestimmung von Schwefeldioxyd:

Vorgelegt : 45 ml 1,12 n Jodlösung = 50,04 ml n J_2 -Lösung

Zurücktitriert: 8,11 ml 1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Lösung

Verbraucht : 41,93 ml 1 n J_2 -Lösung

Theorie : 44,25 ml 1 n J_2 -Lösung

Ergebnis: Die Umsetzung ergibt eine nahezu 95 %ige Reaktion von Phenylphosphin in Frigen mit Schwefeltrioxyd zu Phenylphosphonsäure und Schwefeldioxyd.

Versuch 15

Zweck: Untersuchung der Reaktion zwischen Phenylphosphin und Schwefeltrioxyd in Frigen 11 bei Zimmertemperatur.

Durchführung: In der gleichen Anordnung wie bei Versuch 14 wurden zu 3,7531 g (46,91 mmol) Schwefeltrioxyd 1,72 g (15,64 mmol) Phenylphosphin, gelöst in 50 ml Frigen 11, unter besonders kräftigem

Rühren langsam zugetropft. Obwohl ohne Kühlung gearbeitet wurde, verlief die sonst so heftige Reaktion dank der Verdampfungswärme des Lösungsmittels ohne Gefahr. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst und mit Aktivkohle behandelt.

Nach dieser Reinigung wurde es noch mehrmals mit Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt beweisen die Annahme, daß es sich um Phenylphosphonsäure handelt.

Die Bestimmung von Schwefeldioxyd erfolgte durch Überdestillieren des Gemisches von Frigen und Schwefeldioxyd in eine gekühlte Falle, in der überschüssige n/10 Jodlösung vorgelegt war. Da reines Frigen, wie in einem Testversuch festgestellt wurde, keinen nennenswerten Jodverbrauch zeigt, stellt der mit Jodlösung titrierte Wert direkt den Gehalt der Lösung dar.

Schwefeldioxydanalyse:

Vorgelegt	: 90 ml 1,12 n Jodlösung = 101 ml n/1 Jodlösung
Zurücktitriert:	17,9 ml n/1 Thiosulfatlösung
Verbraucht	: 83,1 ml n/1 Jodlösung
Theorie	: 93,8 ml n/1 Jodlösung

Ergebnis: Die Umsetzung von Phenylphosphin und Schwefeltrioxyd führt in Frigen bei Zimmertemperatur, ohne sichtbare Zwischenbildung eines Adduktes zu Diphenylphosphonsäure und Schwefeldioxyd in 85 %iger Ausbeute, bezogen auf SO_2 .

4.) Untersuchungen über Redoxreaktionen zwischen Diphenylphosphin und Schwefeltrioxyd

Versuch 16

Zweck: Untersuchung der Reaktionsbedingungen bei der Bildung eines Adduktes von Diphenylphosphin und Schwefelsäureanhydrid und dessen Verhalten bei höherer Temperatur, bei einem Molverhältnis von 1:1.

Durchführung: In der Standardapparatur wurden zu 0,510 g (6,37 mMol) mit flüssiger Luft abgekühltem Schwefeltrioxyd 1,188 g (6,37 mMol) Diphenylphosphin ohne Lösungsmittel unter Ausschluß von Luftsauer-

stoff langsam zugetropft. Es bildet sich dabei ein gelbes Addukt, das mit einem vorgekühlten Spatel in Wasser gebracht Sulfatreaktion gibt. Beim Auftauen zersetzt es sich lebhaft unter Bildung von gasförmigem Schwefeldioxyd und einem zähflüssigen Öl. Es besteht vorwiegend noch aus Diphenylphosphin, kenntlich an seinem zum Erbrechen reizenden Geruch. Nach kurzem Stehen setzt sich ein fester Bodenkörper ab. Durch Lösen in viel verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen mit verdünnter Salzsäure konnten kleine Mengen einer weißen kristallinen Masse erhalten werden, die nach dem Abfiltrieren und nochmaligem Umfällen schwefelfrei war. Die Kristalle wurden im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} getrocknet und der Schmelzpunkt zu $186^{\circ}C$ bestimmt. Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt für Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2P(OH)O$ liegt zwischen 188° und $190^{\circ}C$.

Quantitative Analyse der Diphenylphosphinsäure:

Phosphor (nach Wurzschnittaufschluß als $Mg_2P_2O_7$):

Einwaage: 148,1 mg

Auswaage: 73,4 mg $Mg_2P_2O_7$

Dies entspricht: 20,42 mg Phosphor = 13,8 % P (Theorie: 14,2)

C-H Analyse:

Einwaage: 3,19 mg

Auswaage: 7,59 mg CO_2

Dies entspricht: 2,7 mg Kohlenstoff = 64,9 % C (Theorie: 66,0)

Auswaage: 1,48 mg H_2O

Dies entspricht: 0,16 mg Wasserstoff = 5,19 % H (Theorie: 5,05)

Ergebnis: Eine Umsetzung von Diphenylphosphin mit Schwefeltrioxyd im Molverhältnis 1:1 führt nur bei tiefen Temperaturen zu einem Addukt, bei höheren Temperaturen dagegen zu einer unvollständigen Umsetzung zu Diphenylphosphinsäure und Schwefeldioxyd.

Versuch 17

Zweck: Erreichung einer quantitativen Umsetzung von Diphenylphosphin mit Schwefeltrioxyd zu Diphenylphosphinsäure und Schwefeldioxyd mit Eiswasserkühlung in Frigen als Lösungsmittel und bei einem stöchiometrischen Molverhältnis Diphenylphosphin:Schwefeltrioxyd = 1:2.

Durchführung: Zu 1,77 g (22,15 mMol) mit Eiswasser gekühltem Schwefeltrioxyd wurden 2,06 g (11,08 mMol) Diphenylphosphin, gelöst in 20 ml trockenem Frigen 11 langsam zugetropft und gleichzeitig mit dem Magnetrührer kräftig gerührt. Das bereits bei den ersten auftreffenden Tropfen sich entwickelnde Schwefeldioxyd wurde mit Stickstoff in ein mit flüssiger Luft gekühltes Fallensystem übergetrieben. Nach Abklingen der Reaktion wurde mit dem restlichen Frigen noch die Hauptmenge des Schwefeldioxyds überdestilliert. Den noch fehlenden Rest des Schwefeldioxyds erhält man beim Erhitzen der zurückbleibenden Substanz im HV zuletzt bis 100° C. Die quantitative Bestimmung des Schwefeldioxyds erfolgte mit überschüssiger 1 n Jodlösung.

Quantitative SO₂-Bestimmung:

Vorgelegt	: 50 ml 1 n Jodlösung
Zurücktitriert:	10,3 ml 1 n Thiosulfatlösung
Verbraucht	: 39,7 ml 1 n Jodlösung
Theorie	: 44,3 ml 1 n Jodlösung

Als Rückstand hinterblieben schmutzigweiße Kristalle, die nach mehrmaligem Umfällen mit Natronlauge und Salzsäure mit reiner Diphenylphosphinsäure keine Schmelzpunktdepression erleiden.

Ergebnis: Bei einem Molverhältnis von Diphenylphosphin:Schwefeltrioxyd = 1:2 erhält man eine Umsetzung von etwa 90 % zu Diphenylphosphinsäure und Schwefeldioxyd.

Versuch 18

Zweck: Versuch einer Umsetzung von Diphenylphosphin mit dem milden Sulfurierungsmittel Dioxan-SO₃.

Durchführung: Es wurde ein selbstdargestelltes Präparat von Dioxan-SO₃ angewendet. Da Addukte von Schwefeltrioxyd an Dioxan selten die stöchiometrische Zusammensetzung erreichen, war eine Gehaltsbestimmung notwendig.

Gehaltsbestimmung des Dioxan-Schwefeltrioxydaddukts:

57,2 mg Dioxan-SO₃ verbrauchen 5,3 ml n/10 NaOH, was einem Gehalt von 21,6 mg SO₃ entspricht. 1 mg Dioxan-SO₃ enthält demnach 0,37 mg SO₃.

Zu 2,145 g (10 mMol) Dioxan-SO₃, gelöst in 25 ml Dioxan, wurden 1,87 g (10 mMol) Diphenylphosphin, gelöst in 15 ml trockenem Dioxan ohne Kühlung zugetropft. Da selbst nach mehrstündigem Rühren keine sichtbare Reaktion und auch keine Schwefeldioxydentwicklung wahrgenommen werden konnte, wurde das Dioxan am Hochvakuum abdestilliert. Es hinterblieb als Rückstand Diphenylphosphin (und Dioxan-SO₃).

Ergebnis: Im Dioxan-SO₃ ist das Schwefeltrioxyd zu stark gebunden, als daß eine Reaktion mit Diphenylphosphin hätte erfolgen können.

5.) Untersuchungen über die Redoxreaktion von Triphenylphosphin mit Schwefeltrioxyd

Versuch 19

Zweck: Durchführung der Reaktion von Triphenylphosphin und Schwefeltrioxyd in Frigen 11 bei Zimmertemperatur.

Durchführung: In 18 ml trockenem Frigen wurden 3,897 g (14,87 mMol) Triphenylphosphin gelöst und zu 1,1927 g (14,87 mMol) festem Schwefeltrioxyd ohne Kühlung unter kräftigem Rühren getropft. Es bildet sich bei der ruhig ablaufenden Reaktion ein in Frigen unlösliches gelbes Produkt. Wie bei den Versuchen mit mono- und disubstituierten Phosphinen konnte auch bei Triphenylphosphin die Entwicklung von SO₂ festgestellt werden. Jedoch wurde überraschenderweise nicht die bei einer quantitativen Umsetzung zu erwartende SO₂-Menge, sondern nur 48 % davon frei. An dieser Tatsache änderte sich auch beim kurzfristigen Erhitzen am HV auf etwa 80° C nichts. Erhitzt man längere Zeit am HV oder läßt die Substanz im Vakuumexsiccator stehen, so verliert sie kontinuierlich Schwefeldioxyd. Im Reaktionsprodukt konnte nach Aufschluß mit Na₂O₂ in der Wurzschmittbombe Sulfat nachgewiesen werden. Nach Lösen der Substanz in Aceton sowie bei längerem Schütteln einer wässrigen Aufschlämmung kann ein erheblicher Jodverbrauch beobachtet werden. Eigenartigerweise stimmt der Schmelzpunkt mit dem von reinem Triphenylphosphin-

oxyd überein, Fp. = $152 - 153^{\circ}$ C. Erhitzt man die Substanz bis zum Schmelzpunkt und etwas darüber, so entweicht aller Schwefel als Schwefeldioxyd.

Als Rückstand hinterbleibt reines Triphenylphosphinoxyd.

Löslichkeit der Verbindung:

Löslich in: Chloroform, Methylenchlorid, Aceton, Dioxan und Nitrobenzol.

Unlöslich bis schlecht löslich in: Wasser, Frigen, Äther, Tetra-chlorkohlenstoff, Benzol, Alkohol und Tetrahydrofuran.

Quantitative Analyse:

Bestimmung von Schwefeldioxyd:

Vorgelegt : 30 ml 1 n Jodlösung

Zurücktitriert: 15,7 ml 1 n Thiosulfatlösung

Verbracht : 14,3 ml 1 n Jodlösung

Theorie : 29,74 ml 1 n Jodlösung

Ein Erhitzen von 416,2 mg Substanz auf 170° C im HV brachte einen Gewichtsverlust von 48,0 mg = 11,55 %. Stellt man sich vor, daß alles SO_2 entweicht, so müßte die Substanz um 43 mg = 10,35 % leichter geworden sein. Die Differenz von 1,2 % erklärt sich dadurch, daß Triphenylphosphinoxyd bei 170° C bereits einen erheblichen Dampfdruck aufweist und teilweise absublimiert.

Quantitative Bestimmung von Phosphor und Schwefel nach Wurzschmitt-aufschluß, sowie Kohlenstoff und Wasserstoff durch C-H Analyse vor dem Erhitzen am HV:

Phosphor:

Einwaage: 219,7 mg

Auswaage: 71,5 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 19,9 mg Phosphor = 9,1 % P (Theorie = 10,0)

Schwefel:

Einwaage: 216,1 mg

Auswaage: 76,2 mg Bariumsulfat

Dies entspricht: 10,4 mg Schwefel = 4,8 % S (Theorie = 5,16)

Kohlenstoff:

Einwaage: 3,9 mg

Auswaage: 10,15 mg CO_2

Dies entspricht: 2,77 mg Kohlenstoff = 71,02 % C (Theorie = 69,6)

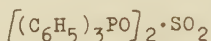
Wasserstoff:

Einwaage: 3,9 mg

Auswaage: 1,78 mg H₂O

Dies entspricht: 0,19 mg Wasserstoff = 5,11 % H (Theorie = 4,84)

Die Theorie gilt für die Annahme eines Adduktes von SO₂ an Triphenylphosphinoxid im Molverhältnis 1:2



Analyse von Phosphor und Schwefel sowie Kohlenstoff und Wasserstoff nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus:

Phosphor:

Einwaage: 84,8 mg

Auswaage: 15,3 mg Mg₂P₂O₇

Dies entspricht: 10,7 mg Phosphor = 12,6 % P (Theorie = 11,2)

Schwefel:

Einwaage: 63,7 mg

Auswaage: -----

Kohlenstoff:

Einwaage: 3,178 mg

Auswaage: 8,892 mg CO₂

Dies entspricht: 2,43 mg Kohlenstoff = 76,35 % C (Theorie = 77,6)

Wasserstoff:

Einwaage: 3,178 mg

Auswaage: 1,59 mg H₂O

Dies entspricht: 0,178 mg Wasserstoff = 5,6 % H (Theorie = 5,4 %)

Die Theorie gilt hier für reines (C₆H₅)₃PO.

Ergebnis: Ein Addukt von Triphenylphosphin an Schwefeltrioxyd ist bei Zimmertemperatur nicht beständig. Bei der eintretenden Redoxreaktion wird pro 2 Mol Triphenylphosphinoxid 1 Mol Schwefeldioxyd zurückgehalten.

Versuch 20

Zweck: Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit von Versuch 19 wurde nochmals Triphenylphosphin mit Schwefeltrioxyd im Molverhältnis 1:1 umgesetzt.

Durchführung: In 22 ml Frigen wurden 4,752 g (17,91 mMol) $(C_6H_5)_3P$ gelöst und ohne weitere Kühlung zu 1,4329 g (17,9 mMol) festem Schwefeltrioxyd getropft. Nach Beendigung der Zersetzung der intermediär gebildeten Additionsverbindung wurde mit Frigen der Rest des entstandenen Schwefeldioxyds in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle übergetrieben und dann der Rückstand kurze Zeit am HV auf 80° C erhitzt.

Quantitative Analyse:

Schwefel und Phosphor nach Wurzschnittaufschluß als $BaSO_4$ bzw. als $Mg_2P_2O_7$. Von 250 ml Gesamtlösung wurden jeweils 100 ml Proben für jede Bestimmung entnommen.

Schwefel:

Einwaage: 213,4 mg

Auswaage: 69,9 mg $BaSO_4$

Dies entspricht: 9,6 mg Schwefel = 4,5 % S (Theorie = 5,1)

Phosphor:

Einwaage: 213,4 mg

Auswaage: 70,75 mg $Mg_2P_2O_7$

Dies entspricht: 19,7 mg Phosphor = 9,2 % P (Theorie = 10,0)

Titration einer acetonischen Lösung der Substanz mit Jodlösung (n/10):

Einwaage: 183,2 mg

Verbrauch: 6,21 ml Jodlösung (n/10)

Blindwert: 10 ml Aceton verbrauchen 0,416 ml

Tatsächlicher Verbrauch: 5,79 ml (Theorie = 5,5 ml)

Titration einer wässrigen Aufschlammung:

Die Bestimmung mit Jod konnte in diesem Fall, da es sich um eine Zweiphasenreaktion handelt, nicht durch eine einfache Titration ausgeführt werden, sondern die Substanz mußte mit überschüssiger vorgelegter Jodlösung in einem Jodzählkolben mehrere Stunden gerührt und dann durch Rücktitration mit Thiosulfat der Jodverbrauch ermittelt werden.

Einwaage: 211,8 mg

Vorgelegt: 10 ml (n/10) Jodlösung

Zurücktitriert: 2,90 ml (n/10) Thiosulfatlösung

Verbraucht: 7,10 ml (n/10) Jodlösung

Theorie: 6,85 ml

Ergebnis: Aus den Analysenergebnissen geht eindeutig eine Zusammensetzung der Verbindung von $[(C_6H_5)_3PO]_2 \cdot SO_2$ hervor. Auch läßt sich mit Bariumchloridlösung kein Sulfat in der Substanz nachweisen. Somit scheidet ein Vorliegen von sechswertigem Schwefel aus.

6.) Quantitative Untersuchungen zu den Redoxreaktionen von Phenyl- dichlorphosphin und Diphenylchlorphosphin mit Schwefelsäure- anhydrid

Versuch 21

Zweck: Untersuchung der Redoxreaktion zwischen Phenyldichlorphosphin und Schwefeltrioxyd.

Durchführung: Auch ohne Lösungsmittel verlaufen die Umsetzungen von aromatisch substituierten Halophosphinen mit Schwefeltrioxyd wesentlich leichter kontrollierbar und gefahrloser als bei den Wasserstoffverbindungen.

Tropft man zu 6,5382 g (0,08 Mol) SO_3 in einem 50 ml Schliffkolben, der mit Eiswasser äußerlich gekühlt wird, langsam 14,32 g (0,08 Mol) Phenylchlorphosphin zu, so kann man die Zugabe jeweils so regulieren, daß die anfangs stürmische Schwefeldioxydentwicklung ständig im Gange bleibt. Als Reaktionsprodukt hinterbleibt im Kolben eine braune leicht bewegliche Flüssigkeit.

Der Hauptanteil läßt sich bei $258^\circ C$ als konstant siedende, farblose, lichtbrechende Flüssigkeit abdestillieren. Der Siedepunkt ist mit dem von Phenylphosphoroxychlorid identisch.

Quantitative Analyse des Destillats:

Es wurden 358,4 mg Substanz eingewogen, in der Wurzschmittbombe aufgeschlossen und in einem Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt.

Zur Bestimmung von Phosphor und Chlor dienten je 100 ml Proben.

Phosphor:

Einwaage: 358,4 mg

Auswaage: 81,1 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 58,5 mg Phosphor = 16,3 % P (Theorie = 15,9 %)

Chlor:

Einwaage: 358,4 mg

Auswaage: 20,98 mg AgCl

Dies entspricht: 12,96 mg Chlor = 36,2 % Cl (Theorie = 36,4)

Brechungsindex:

$n_{\text{D}}^{25} \text{ gef.} = 1,5567$ $n_{\text{D}}^{25} \text{ theor.} = 1,5581$

Ergebnis: Phenyldichlorphosphin reagiert mit Schwefeltrioxyd unter Bildung von Phenylphosphoroxychlorid und Schwefeldioxyd.

Versuch 22

Zweck: Bestimmung der Ausbeute bei der Oxydation von Phenyldichlorphosphin mit Schwefeltrioxyd.

Durchführung: Um die Umsetzung unter schonenden Bedingungen durchführen zu können, wurde Frigen als Lösungsmittel für beide Komponenten verwendet. Durch Eindestillieren von Schwefeltrioxyd aus 65 %igem Oleum in eisgekühltes Frigen 11 bereitet man sich zuerst eine Frigen- SO_3 -Lösung, deren Gehalt acidimetrisch mit (n/10) NaOH bestimmt wurde.

Bei der Titration der Lösung verbrauchte 1 ml 42,8 ml (n/10) NaOH, d.h. 1 ml Lösung enthält 2,14 mMol Schwefeltrioxyd.

In einem Mikrokolben gibt man 1,9176 g (10,72 mMol) Phenyldichlorphosphin mit 5 ml Frigen- SO_3 -Lösung (10,7 mMol) zusammen, setzt einen mit einem Calciumchloridröhrchen versehenen Intensivkühler auf und erhitzt auf dem Wasserbad eine Stunde am Rückfluß.

Nun wird der Rückflußkühler durch eine besonders kleine Mikrobrücke ersetzt und zuerst das Frigen abdestilliert. Bei 258° C geht sodann der Hauptlauf über.

Es konnten 2,0523 g Phenylphosphoroxychlorid erhalten werden, was einer 98,2 %igen Ausbeute entspricht.

Ergebnis: Die Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Phenylchlorphosphin führt in einer nahezu quantitativen Ausbeute zu Phenylphosphoroxychlorid und Schwefeldioxyd.

Versuch 23

Zweck: Untersuchung der Analogiereaktion von Versuch 21 Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Schwefeltrioxyd.

Durchführung: Zu 2,8738 g (35,92 mmol) mit Eiswasser äußerlich gekühltem festen Schwefeltrioxyd wurden 7,931 g (35,92 mmol) Diphenylchlorphosphin gelöst in 20 ml Frigen unter Rühren zugetropft. Die dabei auftretende kontinuierliche Entwicklung von Schwefeldioxyd diente als Kontrolle für den gleichmäßigen Verlauf der Reaktion. Nachdem alles Diphenylchlorphosphin zugegeben war, wurde zuerst das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterblieb ein bräunliches, viskoses Öl.

Durch Fraktionieren unter Wasserstrahlvakuum erhält man nach wenig gelbem Vorlauf als Hauptprodukt ein farbloses öliges Destillat, das bei $222^{\circ}\text{C}/15\text{ mm Hg}$ übergeht.

Quantitative Analyse des Destillats:

Nach Wurzschmittaufschluß wurden Phosphor- und Chlorgehalt bestimmt. Von der in einem Meßkolben auf 250 ml aufgefüllten Gesamtmenge wurden 100 ml Proben entnommen:

Phosphor:

Einwaage: 340,1 mg

Auswaage: 64,4 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 44,8 mg Phosphor = 13,2 % P (Theorie = 13,15)

Chlor:

Einwaage: 340,1 mg

Auswaage: 83,05 mg AgCl

Dies entspricht: 50,2 mg Chlor = 15,1 % Cl (Theorie = 14,8)

Die Theorie ist auf Diphenylphosphoroxychlorid bezogen. Der bisher nicht vermessene Brechungsindex der Verbindung ergibt sich zu

$n_D^{20} = 1,6099$.

Quantitative Bestimmung des in Kältefallen aufgefangenen Schwefeldioxyds:

Vorgelegt : 75 ml (n/l) Jodlösung
Zurücktitriert: 5,3 ml (n/l) Thiosulfatlösung.
Verbraucht : 69,7 ml (n/l) Jodlösung
Theorie : 71,8 ml (n/l) Jodlösung

Ergebnis: Wie aus den vorangegangenen Experimenten zu erwarten war, wird der Phosphor der Oxydationsstufe +3 in Diphenylchlorphosphin glatt in die Oxydationsstufe +5 des Diphenylphosphoroxychlorids übergeführt. Aus der aufgefangenen Schwefeldioxydmenge errechnet sich ein Umsatz von 97 %.

Versuch 24

Zweck: Bestimmung der Ausbeute bei der Redoxreaktion zwischen Diphenylchlorphosphin und Schwefeltrioxyd.

Durchführung: Im 10 ml Mikrokolben gibt man 1,8827 g (8,555 mMol) Diphenylchlorphosphin und 4 ml einer Frigen-SO₃-Lösung (Gehalt 2,14 mMol SO₃/ml) zusammen, setzt einen Intensivkühler auf und erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbad (ca. 25° C) am Rückfluß. Danach destilliert man zuerst das Frigen ab und erhält durch Fraktionierung 1,9672 g Diphenylphosphoroxychlorid (Sdp. = 222° C/15 mm).

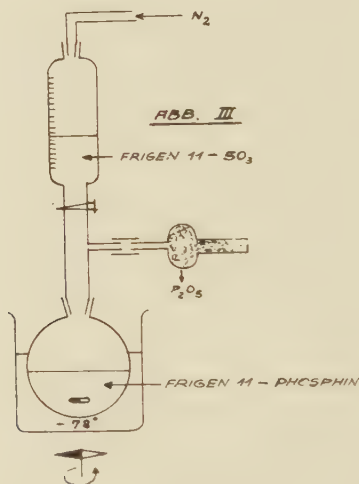
Ergebnis: Die Ausbeute an Diphenylphosphoroxychlorid errechnet sich zu 97,4 %. Dies stimmt gut mit dem aus der SO₂-Bestimmung ermittelten Wert von 97 % überein.

7.) Isolierung und Analyse der Addukte von Schwefeltrioxyd an Phenylphosphin, Diphenylphosphin, Triphenylphosphin, Phenyldichlorphosphin und Diphenylmonochlorphosphin

Aus den Beobachtungen bei der Durchführung der Versuche zu den Kapiteln 3 - 6 geht hervor, daß die Bildung von Addukten den Redoxreaktionen vorausgehen müßte. Jedoch sichergestellt wurde die Existenz dieser Addukte erst durch ihre Isolierung in Substanz.

Die Umsetzung, Isolierung und Analyse der im folgenden zu beschreibenden Substanzen muß auf Grund ihrer Unbeständigkeit bei Zimmertemperatur bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden.

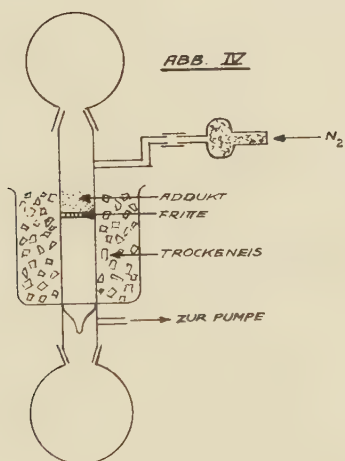
Die dazu notwendigen apparativen Anordnungen seien an den Anfang gestellt:



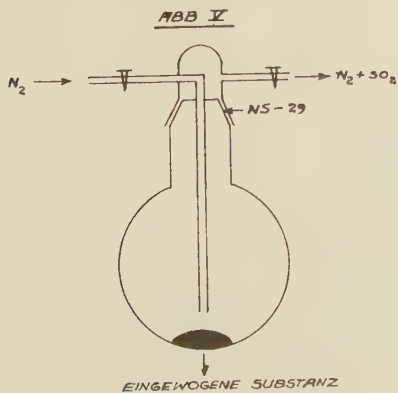
Die Anordnung ermöglicht es, ohne Gegenwart von Luftsauerstoff und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit die Umsetzung der Phosphine mit Frigen-Schwefeltrioxydlösungen vorzunehmen.

Eine Spezialfritte dient dazu, die aus der Lösung ausfallenden Addukte unter Tiefkühlung mit Trockeneis abzufiltrieren, durch Nachwaschen mit trockenem Frigen zu reinigen und notfalls für kürzere Zeit aufzubewahren.

Spezialfritte zur Isolierung der Phosphin-Schwefeltrioxydaddukte



Wägekölbchen zur Bestimmung von Schwefeltrioxyd



Um Verluste an Schwefeldioxyd zu vermeiden, mußten die Kölbchen vakuumdicht sein. Evakuiert man die Zersetzungsgefäße bei tiefer Temperatur mit der Substanz, so kann das beim Auftauen entstehende Schwefeldioxyd ohne Erzeugung eines Überdruckes entwickelt werden.

Versuch 25

Zweck: Darstellung und quantitative Analyse des stöchiometrischen Addukts $(C_6H_5)_2PH \cdot SO_3$.

Durchführung: Die Bereitung der für die Darstellung aller Phosphin- SO_3 -Addukte notwendigen Frigen- SO_3 -Lösungen verläuft äußerst einfach.

Durch Eindestillieren von Schwefeltrioxyd aus 65 %igem Oleum in absolut trockenes Frigen 11 erhält man mehr oder minder konzentrierte Lösungen. Es empfiehlt sich, bereits beim Eindestillieren des Schwefeltrioxyds den Vorlagekolben mit Frigen durch Eiswasser gut zu kühlen und auch die Aufbewahrung der fertigen Lösung bis zur Umsetzung in einem Eisbad vorzunehmen. Bewahrt man Frigen- SO_3 -Lösungen bei Zimmertemperatur auf, so wird das Lösungsmittel stark angegriffen. Äußerlich läßt sich dies durch Auftreten des Geruchs nach Phosgen wahrnehmen. Am sichersten geht man, wenn man immer nur frisch bereitete Lösungen verwendet.

Zur Gehaltsbestimmung pipettiert man je 1 oder 2 ml der Lösung in vorgelegte überschüssige Natronlauge (n/10), die man dann am besten gegen Methylrot mit (n/10) Salzsäure zurücktitriert.

Ergebnis der Gehaltsbestimmung der Frigen- SO_3 -Lösung:

Eine 2 ml Probe verbraucht im Durchschnitt aus mehreren Bestimmungen 21,0 ml (n/10) NaOH

1 ml enthält somit 0,525 mMol SO_3 .

Zu 1 g (6,45 mMol) Diphenylphosphin, gelöst in 25 ml trockenem Frigen 11 wurden etwa 20 ml Frigen- SO_3 -Lösung langsam zugetropft und dabei mit dem Magnetrührer gerührt. Schwefeltrioxyd lag also in großem Überschuß vor.

Das Reaktionsgefäß, welches das vorgelegte in Frigen gelöste Diphenylphosphin enthielt, war vorher auf -78° C abgekühlt worden.

Beim Eintropfen der Frigen- SO_3 -Lösung fiel neben dem gebildeten Addukt auch alles überschüssige Schwefeltrioxyd mit aus. Da sich das SO_3 auch durch Waschen mit Frigen nicht mehr entfernen ließ, konnte das abfiltrierte Produkt nur zu qualitativen Untersuchungen herangezogen werden.

Qualitative Untersuchung:

Nimmt man von dem mit trockenem gekühlten Frigen ausgewaschenen Niederschlag mit einem gekühlten Spatel eine Probe heraus und gibt sie schnell in Bariumchloridlösung, so tritt sofort eine starke Sulfatfällung auf. Läßt man eine Probe sich auf dem Spatel bei Zimmertemperatur zersetzen, so bläht sie sich unter SO_2 -Entwicklung auf. Es scheidet sich Diphenylphosphinsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POOH}$ aus. Der Zersetzungspunkt der Substanz liegt unterhalb von 0° C. Geruch nach Diphenylphosphin ist nach der Zersetzung noch wahrzunehmen.

Versuch 26

Zweck: Umsetzung von Diphenylphosphin und Schwefeltrioxyd mit SO_3 -Überschuß.

Durchführung: Um eine zusätzliche Ausfällung von Schwefeltrioxyd neben dem Addukt sicher zu vermeiden, wurde nun bei den folgenden Versuchen nicht mit einem stöchiometrischen Verhältnis von Phosphin zu Schwefeltrioxyd oder mit einem Überschuß an Schwefeltrioxyd, sondern vielmehr mit Schwefeltrioxyd im Überschuß gearbeitet.

Zu der auf -78° C gekühlten Lösung von 2 g (12,9 mMol) Diphenylphosphin in 25 ml trockenem Frigen wurden 10 ml Frigen- SO_3 -Lösung (3,85 mMol) unter Rühren zugetropft, (1 ml der SO_3 -Lösung enthielt 0,385 mMol SO_3).

Es ist also Schwefeltrioxyd in erheblichem Überschuß vorhanden. Sofort schied sich ein gelber Niederschlag aus, der in der Spezialfritte unter Trockeneiskühlung abgenutscht wurde. Nach Zugabe

des gesamten Frigen-SO₃ wurde mit auf -78° C vorgekühltem Frigen nachgewaschen, um noch anhaftendes freies Phosphin zu entfernen. Nachdem kein Lösungsmittel mehr über dem Niederschlag stand, wurde noch einige Zeit trockener, sauerstofffreier Stickstoff durchgesaugt.

Analyse des Addukts:

Zur Bestimmung des Verhältnisses von Schwefel zu Phosphor wurde das tiefgekühlte Addukt im Stickstoffstrom vorsichtig mit einem gekühlten Spatel etwas von der Fritte gelockert und in das auf -78° C gekühlte Zersetzungskölbchen, das in Abbildung (V) beschrieben ist, gebracht. Nach Evakuierung des Kölbchens bei tiefer Temperatur und Schluß der Hähne läßt man die Substanz auf Zimmertemperatur kommen. Die Zersetzung tritt sehr rasch ein. Inzwischen schaltet man ein Vorlagegefäß mit Jodlösung an das Kölbchen und treibt mit Hilfe eines mäßigen Stickstoffstroms das entwickelte Schwefeldioxyd zur quantitativen Erfassung in die Jodlösung über. Um die letzten Reste an SO₂ vollständig zu erfassen, erhitzt man das Kölbchen mit dem Fön noch einige Zeit. Der Kolbeninhalt, der aus einem Gemisch von Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure besteht, wird mit Aceton quantitativ in eine Wurzschmittbombe übergeführt und nach Abdampfen des Acetons abgeschlossen. Phosphor wird als Magnesiumpyrophosphat bestimmt:

Schwefel:

Verbrauch: 14,8 ml (n/10) Jodlösung

Dies entspricht: 0,74 mMol SO₂ = 0,74 mMol Schwefel

Phosphor:

Auswaage: 93,8 mg Mg₂P₂O₇

Dies entspricht: 26,1 mg Phosphor = 0,84 mMol Phosphor

Daraus läßt sich ein Atomverhältnis von Schwefel:Phosphor = 1:1,17 errechnen.

Ergebnis: Aus dem Atomverhältnis von Schwefel:Phosphor = 1:1,17 geht eindeutig hervor, daß sich das stöchiometrische Addukt von Diphenylphosphin an SO₃ bildet.

Versuch 27

Zweck: Einwaage einer bestimmten Menge des Addukts in eine Wurzschmittbombe zur Absolutbestimmung von Phosphor und Schwefel.

Durchführung: Es wurde versucht, eine Wurzschmittbombe, deren Gewicht zuvor bestimmt worden war, bei tiefer Temperatur mit Substanz zu beschicken und sie dann fest zu verschließen. Nach Bestimmung der Einwaage bei Zimmertemperatur wurde die Bombe wieder mit flüssiger Luft gekühlt und nach möglichst schneller Einfüllung von Peroxyd und Glykol der Aufschluß durchgeführt. Die Analysenergebnisse zeigen wohl ein ungefähres Atomverhältnis von Phosphor:

Schwefel = 1:1, aber in ihren Absolutmengen weichen sie so erheblich von den theoretischen Werten ab, daß man, wie von vornherein zu befürchten war, annehmen muß, daß sehr viel Feuchtigkeit während der Einwaage angezogen wurde.

Ergebnis: Eine Absolutanalyse durch Wurzschmittaufschluß läßt sich bei dem sauerstoff- und temperaturempfindlichen Addukt nicht durchführen.

Versuch 28

Zweck: Quantitative Bestimmung der Absolutwerte von Phosphor und Schwefel im Addukt $(C_6H_5)_2PH \cdot SO_3$.

Durchführung: In gleicher Weise, wie unter Versuch 26 bereits beschrieben, wurde das Diphenylphosphin- SO_3 -Addukt dargestellt.

2 g (12,9 mMol) Diphenylphosphin, gelöst in 20 ml trockenem Frigen 11, wurden bei $-78^\circ C$ mit 8 ml (10,06 mMol SO_3) einer Frigen- SO_3 -Lösung, die pro ml 1,257 mMol SO_3 enthielt, versetzt.

Das gebildete Addukt wurde mit vorgekühltem Frigen nachgewaschen und dann folgendermaßen analysiert:

In ein evakuiert gewogenes Zersetzungskölbchen wurde bei $-78^\circ C$ unter schwachem Stickstoffstrom schnell eine Substanzmenge eingebracht. Das Kölbchen wurde sodann wieder evakuiert und nach Auftauen auf Zimmertemperatur durch Abreiben mit einem Lederlappen von Feuchtigkeit und Kühlflüssigkeit befreit und erneut gewogen.

Mit einem Strom von sauerstofffreiem Stickstoff wurde die bei der Zersetzung des Addukts entstandene Schwefeldioxydmenge in ein Vorlagegefäß mit überschüssiger (n/10) J_2 -Lösung übergetrieben. Dabei erhitzt man zuletzt noch einige Zeit auf ca. $100^\circ C$, um auch im Rückstand hartnäckig festgehaltenes SO_2 noch quantitativ zu erfassen. Die Jodlösung wurde mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Zur Analyse des Rückstandes wurde mit Aceton die Gesamtmenge in eine Wurzschmittbombe übergeführt und nach Abdampfen des Lösungsmittels aufgeschlossen. Phosphor liegt als Phosphat vor und wird, wie bereits beschrieben, als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

Quantitative Analyse:

Schwefel:

Einwaage: 602 mg

Verbrauch: 49,2 ml (n/10) Jodlösung

Dies entspricht: 2,46 mmol Schwefel = 78,8 mg S = 13,1 % S
(Theorie = 13,6 %)

Phosphor:

Einwaage: 602 mg

Auswaage: 274,8 mg $Mg_2P_2O_7$

Dies entspricht: 76,5 mg Phosphor = 12,7 % P (Theorie = 13,2)

Ergebnis: Die Absolutbestimmung von Schwefel und Phosphor deckt sich recht gut mit den theoretisch berechneten Werten. Das daraus berechnete Atomverhältnis ist ziemlich genau 1:1.

Versuch 29

Zweck: Bildung und Analyse des stöchiometrischen Addukts $C_6H_5PH_2 \cdot SO_3$ aus Phenylphosphin und Frigen- SO_3 -Lösung.

Durchführung: Zur Lösung von 2 g (18,2 mmol) Phenylphosphin in 20 ml Frigen wurden bei $-78^\circ C$ langsam 11 ml (16,35 mmol) Frigen- SO_3 -Lösung, die pro ml 1,487 mmol SO_3 enthielt, zugetropft. Die Reinigung des ausfallenden hellgelben Addukts erfolgte nach Abfiltrieren unter Stickstoff in der Kühlfritte durch mehrmaliges Auswaschen mit trockenem gekühltem Frigen.

Quantitative Analyse:

Die Analyse wurde wieder im Zersetzungskölbchen, wie bereits unter Versuch 28 beschrieben, ausgeführt:

Schwefel:

Einwaage : 289,4 mg

Verbrauch: 29,2 ml (n/10) Jodlösung

Dies entspricht: 46,7 mg Schwefel = 1,46 mMol S = 16,2 % S
(Theorie = 16,85 %)

Phosphor:

Einwaage: 289,4 mg

Auswaage: 164,2 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 45,7 mg Phosphor = 15,8 % P (Theorie = 16,3)

Ergebnis: Aus Phenylphosphin und SO_3 bildet sich bei tiefer Temperatur in Frigen das stöchiometrische Addukt. Es errechnet sich aus den Prozentzahlen ein Atomverhältnis von Schwefel:Phosphor = 1:1,01.

Versuch 30

Zweck: Bildung des Addukts von Schwefeltrioxyd an Triphenylphosphin aus den beiden Komponenten in Frigen.

Durchführung: 2,5 g (9,55 mMol) Triphenylphosphin wurden in 25 ml Frigen 11 gelöst und nach Abkühlen auf -78°C unter Rühren 7 ml (8,62 mMol SO_3) einer Frigen- SO_3 -Lösung, die pro ml 1,23 mMol SO_3 enthielt, zusetztropft.

Es fiel das gelbe Addukt aus, welches dann bei tiefer Temperatur abgesaugt und ausgewaschen wurde. Im Gegensatz zu den Addukten von Diphenyl- und Phenylphosphin ist das Addukt von SO_3 an Triphenylphosphin erheblich stabiler. Seine Zersetzung erfolgt erst bei Zimmertemperatur.

Quantitative Analyse:

Neben der Absolutbestimmung von Schwefel und Phosphor wurde noch zusätzlich eine Verhältnisanalyse durchgeführt.

Analyse zur Bestimmung der Absolutwerte:

Schwefel:

Einwaage : 531 mg

Verbrauch: 29,9 ml (n/10) Jodlösung

Dies entspricht: 1,495 mMol Schwefel = 47,8 mg S = 9 % S
(Theorie = 9,35 %)

Phosphor: (nach Wurzschnittaufschluß)

Einwaage: 531 mg

Auswaage: 165,3 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 46,0 mg Phosphor = 8,65 % P (Theorie = 9.07)

Verhältnisanalyse:

Phosphor:

Auswaage: 12,2 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 3,4 mg Phosphor

Schwefel:

Auswaage: 29,1 mg BaSO_4 = 3,99 mg Schwefel

Schwefel:Phosphor = 1:1,14

Ergebnis: Triphenylphosphin bildet mit Schwefelsäureanhydrid ein stabileres Addukt als die weniger substituierten Phosphine.

Versuch 31

Zweck: Darstellung des Addukts von Schwefeltrioxyd an Diphenylchlorphosphin und dessen quantitative Analyse.

Durchführung: Da auch die Phosphinchloride ebenso wie die freien Phosphine etwas empfindlich gegen Luftsauerstoff sind und dazu noch durch Luftfeuchtigkeit hydrolysiert werden, muß unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden.

2 g (9,05 mmol) Diphenylphosphinchlorid gelöst in 20 ml Frigen 11 ergeben beim Zusammenbringen mit 4 ml einer Frigen- SO_3 -Lösung (9,04 mmol SO_3), die pro ml 2,26 mmol SO_3 enthielt, bei -78°C ein farbloses Addukt. Der Schmelzpunkt unter Zersetzung liegt um 0°C . Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Frigen erfolgte die Analyse.

Quantitative Analyse des Produktes:

Absolutbestimmung von Phosphor und Schwefel im Zersetzungsklöbchen:

Schwefel:

Einwaage : 170,4 mg

Verbrauch: 11,2 (n/10) Jodlösung (Theorie = 11,35 ml)

Dies entspricht: 0,56 mmol Schwefel = 17,9 mg S = 10,5 % S
(Theorie = 10,65 %)

Phosphor:

Einwaage: 170,4 mg

Auswaage: 60,7 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 16,9 mg Phosphor = 9,9 % P (Theorie = 10,3)

Verhältnisanalyse:

Schwefel als Schwefeldioxyd:

Verbrauch: 21,4 ml (n/10) Jodlösung

Dies entspricht: 34,2 mg Schwefel = 1,07 mMol S

Phosphor als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$:

Auswaage: 141,3 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 39,3 mg Phosphor = 1,27 mMol P

Ergebnis: Die quantitative Analyse von Schwefel und Phosphor sowie das aus der Verhältnisanalyse berechnete Atomverhältnis Schwefel:Phosphor = 1:1,185 sprechen eindeutig für ein Addukt $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}\cdot\text{SO}_3$.

Versuch 32

Zweck: Bildung eines stöchiometrischen Addukts von Phenylchlorphosphin an Schwefeltrioxyd.

Durchführung: Tropft man bei -78°C unter Rühren und Stickstoffatmosphäre zu 2 g (11,18 mMol) Phenylchlorphosphin langsam 14 ml einer Lösung von SO_3 in Frigen (10,6 mMol SO_3), die pro ml 0,757 mMol SO_3 enthält, so bildet sich wiederum ein festes, farbloses Addukt, dessen Zersetzungspunkt noch unterhalb von 0°C liegt. Die nach Abfiltrieren und Auswaschen erfolgte Analyse ergab folgende Werte:

Verhältnisanalyse:

Schwefel:

Verbrauch: 21,69 ml (n/10) Jodlösung

Dies entspricht: 1,085 mMol Schwefel

Phosphor:

Auswaage: 97,7 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 27,2 mg Phosphor = 0,878 mMol Phosphor

Ergebnis: Bei der Analyse des dargestellten Adduktes von Phenyl-di-chlorphosphin an Schwefelsäureanhydrid, läßt sich ein Molverhältnis von Phosphor:Schwefel = 1:1,2 errechnen.

8.) Darstellung von Diphenylphosphidoschwefelsäure, deren Alkylestern, Silylestern und Salzen

Sind die P-Phenylsubstituierten Phosphidoschwefelsäuren überhaupt existenzfähig, so sollten sie, ähnlich den Sulfanschwefelsäuren, die durch Thiolyse der Chlorschwefelsäure mit Sulfanen zugänglich geworden sind, analog durch entsprechende "Phosphinolyse" der Chlorschwefelsäure mit aromatisch substituierten Phosphinen darzustellen sein. Außerdem ergaben sich zwei weitere Wege, die eine erfolgreiche Darstellung solcher Phosphidoschwefelsäuren erwarten ließen. Die Umlagerung der in den vorangegangenen Versuchen erhaltenen Schwefeltrioxydaddukte durch Protonenwanderung vom Phosphor an den Sauerstoff, sollte wenn überhaupt, dann in Äther vor sich gehen. Die Wanderung, die durch Ätheratbildung auch bei den oben bereits erwähnten Sulfanschwefelsäuren diesen Darstellungsweg erst ermöglicht hatte, gelang nun bei der Bildung der Phosphidoschwefelsäuren ebenfalls.

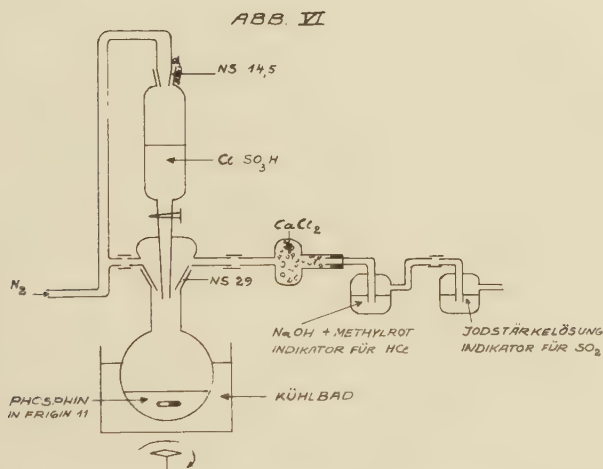
Als dritte Möglichkeit war es denkbar, aus den Alkalisalzen des Diphenylphosphins mit Chlorschwefelsäure Natriumchlorid abzuspalten, um so zur Diphenylphosphidoschwefelsäure zu gelangen.

Versuch 33

Zweck: Darstellung von Diphenylphosphidoschwefelsäureätherat aus Diphenylphosphin und Chlorschwefelsäure in Frigen als Lösungsmittel.

Durchführung:

Apparatur zur Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Phosphinen



Zu einer Lösung von 4 g (21,5 mmol) Diphenylphosphin in 25 ml getrocknetem und destilliertem Frigen 11 läßt man unter Kühlung mit einem Kohlensäure-Trichloräthylenbad auf ca. -78°C vorsichtig 2,51 g (21,6 mmol) = 1,43 ml Chlorschwefelsäure tropfen. Zuletzt wird noch, um alle Chlorschwefelsäure in das Reaktionsgefäß zu spülen, mit etwa 10 ml Frigen nachgewaschen. Während des Zutropfens und anschließend während der eintretenden Reaktion wird heftig mit einem Magnetrührer gerührt und die Apparatur unter Stickstoffschutzatmosphäre gehalten.

Sobald die Chlorschwefelsäure auf die vorgelegte Diphenylphosphinlösung auftrifft, scheidet sich ein weißer, kristalliner Niederschlag aus, der vermutlich das Diphenylphosphoniumsalz der Chlorschwefelsäure darstellt.

Bei der tiefen Temperatur von -78°C kann an der Austrittsöffnung der Apparatur noch keine Spur im Stickstoff mitgeführten Chlor-

wasserstoffs nachgewiesen werden. Steigert man dagegen die Temperatur langsam, so beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoff sich langsam zu steigern, um bei etwa -5°C Badtemperatur besonders heftig zu werden. Statt der weißen Kristalle, die beim Auftauen wieder verschwinden, bilden sich zwei farblose Schichten aus. Eine untere, die hauptsächlich aus Frigen besteht und eine obere ölige, die nach etwa 5 min nur noch ganz schwach Gas entwickelt. Es handelt sich zuletzt um Schwefeldioxyd, das durch intermolekulare Redoxzersetzung der Diphenylphosphidoschwefelsäure entsteht. Sobald sich zwei völlig klare Schichten gebildet haben, kann man daraus das Ende der Reaktion ersehen. Dies gilt auch für alle folgenden Versuche. Kühlt man das Gemisch jetzt wieder auf -50°C ab, so läßt sich ohne weitere Zersetzung die ölige Schicht vom Frigen im Tropftrichter der Apparatur, den man nun als Scheidetrichter verwendet, trennen. Dabei soll man nicht versäumen, den Scheidetrichter vorher mit Stickstoff zu beschicken, denn auch die Phosphidoschwefelsäuren sind noch sehr oxydationsempfindlich. Zuletzt wäscht man zweimal mit 10 ml vorgekühltem absolutem Diäthyläther die letzten Reste von anhaftender Chlorschwefelsäure aus. Dabei bildet die Diphenylphosphidoschwefelsäure, als spezifisch schwererer Anteil, die untere Schicht.

Je schneller gearbeitet wird, desto weniger Zersetzungsprodukte fallen an. Zuletzt füllt man die Diphenylphosphidoschwefelsäure, die nach der Behandlung mit Diäthyläther als Ätherat vorliegt, in ein Schlenkrohr ein und kann sie unter Stickstoff und Kühlung auf -78°C beliebig lange aufbewahren. Sie wird dabei zähflüssig, aber nicht fest.

Die Ausbeute betrug etwa 5 ml an Ätherat. Bei Zimmertemperatur ist der stechende Geruch nach SO_2 wahrzunehmen. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer. Chlorid läßt sich keines mehr nachweisen.

Löslichkeit:

Gut löslich in: Essigester, Aceton, Dioxan, Eisessig,

Unlöslich in : Cyclohexan, Äther, s.s. in Benzol.

Quantitative Analyse des Produktes:

Schwefel:

Die Bestimmung des Schwefelgehaltes erfolgte durch Einbringen in überschüssige (n/10) NaOH und Rücktitration mit (n/10) HCl.

(Indikator: Methylrot)

1. Einwaage: 535 mg

Verbrauch: 28,22 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 45,2 mg Schwefel = 8,5 % S (Theorie = 9,4)

2. Einwaage: 444,6 mg

Verbrauch: 24,85 ml

Dies entspricht: 39,8 mg Schwefel = 8,96 % S (Theorie = 9,4)

Phosphor: als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nach Wurzschmittaufschluß

Einwaage: 806,5 mg

Auswaage: 240,4 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 66,9 mg Phosphor = 8,3 % P (Theorie = 9,1)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Diphenylphosphin in Gegenwart von Diäthyläther in Frigen als Lösungsmittel bildet sich bei tiefer Temperatur das Phosphoniumsalz der Chlorschwefelsäure, aus dem sich beim Erwärmen auf etwa -5°C Chlorwasserstoff abspaltet unter gleichzeitiger Bildung von Diphenylphosphidoschwefelsäure.

Versuch 34

Zweck: Darstellung von solvutfreier Diphenylphosphidoschwefelsäure.

Durchführung: Wie im vorangegangenen Versuch bereits beschrieben, verläuft die Bildung der solvutfreien Diphenylphosphidoschwefelsäure, ohne daß zuletzt mit Äther ausgewaschen wird. Man schüttelt stattdessen die entstandene Säure vorsichtig mit zweimal 5 ml gekühltem Frigen im Scheidetrichter. Die Aufbewahrung bis zur Analyse erfolgte wieder in einem Schlenkrohr unter Stickstoff und auf Trockeneis, wobei die freie Säure im Gegensatz zum Ätherat fest wurde.

Ansatz:

4 g (21,5 mmol) Diphenylphosphin wurden in 20 ml trockenem Frigen vorgelegt und nach Kühlung auf -78°C 2,51 g Chlorschwefelsäure

zugetropft und mit 5 ml Frigen nachgespült. Die Reaktion verlief beim Auftauen wie im vorangegangenen Versuch.

Es wurden 4,8 g Diphenylphosphidoschwefelsäure erhalten, was einer 84 %igen Ausbeute entspricht.

Analyse der freien Säure:

Schwefel: durch Säuretitration

1. Einwaage: 189,5 mg

Verbrauch: 13,95 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 22,3 mg Schwefel = 11,8 % S (Theorie = 12,0)

2. Einwaage: 194,7 mg

Verbrauch: 14,35 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 23,0 mg Schwefel = 11,85 % S (Theorie = 12,0)

Phosphor: nach Wurzschnittaufschluß

Einwaage: 258,3 mg

Auswaage: 101,6 mg $Mg_2P_2O_7$

Dies entspricht: 28,3 mg Phosphor = 10,94 % P (Theorie = 11,65)

C-H Analyse:

1. Einwaage: 2,010 mg

Auswaage : 3,740 mg CO_2

Dies entspricht: 50,78 % Kohlenstoff (Theorie = 54,1 %)

Auswaage: 0,800 mg H_2O

Dies entspricht: 4,45 % Wasserstoff (Theorie = 4,13 %)

2. Einwaage: 11,11 mg

Auswaage : 20,695 mg CO_2

Dies entspricht: 50,83 % Kohlenstoff (Theorie = 54,1 %)

Auswaage: 4,140 mg H_2O

Dies entspricht: 4,17 % Wasserstoff (Theorie = 4,13 %)

Ergebnis: Ebenso, wie sich das Monoätherat der Diphenylphosphidoschwefelsäure isolieren läßt, kann man auch die freie Säure darstellen. In der Stabilität zeigt sich kein auffälliger Unterschied. Der einzige Unterschied besteht im höheren Schmelzpunkt der freien Säure gegenüber dem Ätherat. Die Fehlbeträge, die bei der C-H Analyse in bezug auf den Kohlenstoff auftreten, erklären sich aus der Schwierigkeit des Füllens der Ampullen bei tiefer Temperatur. Es wird beim Einschmelzen immer ein Teil der Substanz verkohlt, der dann nicht restlos verbrannt wird.

Versuch 35

Zweck: Darstellung des Methylesters der Diphenylphosphidoschwefelsäure aus Chlorschwefelsäuremethylester und Diphenylphosphin.

Durchführung: Zu 4 g (21,5 mmol) Diphenylphosphin in 15 ml Frigen wurden unter Rühren und Kühlung auf -78°C 2,8 g (21,5 ml) Chlorschwefelsäuremethylester in 15 ml Frigen gelöst zugetropft. Augenblicklich bildet sich ein hellgelber Festkörper. Bringt man das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur, so zersetzt sich das gelbe Produkt unter Abgabe von HCl und es scheidet sich ein farbloses Öl auf dem Frigen ab. Im Scheidetrichter lassen sich die beiden Schichten trennen und nach dem Auswaschen mit 2 mal 5 ml Frigen ist das zurückbleibende Öl chloridfrei. Es wird beim Aufbewahren im Schlenkrohr bei -78°C fest.

Quantitative Analyse des Diphenylphosphidoschwefelsäuremethylesters:

Schwefel: durch acidimetrische Bestimmung mit (n/10) NaOH.

Die Substanz wurde mit NaOH etwa 5 min gekocht. Indikator: Methylrot.

1. Einwaage: 302,6 mg

Verbrauch: 20,6 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 33,0 mg Schwefel = 10,9 % S (Theorie = 11,4)

2. Einwaage: 223,9 mg

Verbrauch: 15,3 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 24,5 mg Schwefel = 10,95 % S (Theorie = 11,4)

Phosphor: als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{P}_7$ nach Aufschluß

Einwaage: 424,5 mg

Auswaage: 171,0 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 47,6 mg Phosphor = 11,2 % P (Theorie = 11,05)

Ergebnis: Aus den Analysenergebnissen geht hervor, daß sich der Methylester der Diphenylphosphidoschwefelsäure auf diesem Wege aus Chlorschwefelsäuremethylester und Diphenylphosphin bildet.

Versuch 36

Zweck: Darstellung von Diphenylphosphidoschwefelsäuretrimethylsilylester aus Diphenylphosphin und Chlorschwefelsäuretrimethylsilylester in Frigen 11.

Durchführung: In einem 50 ml Schliffkolben wurden in 20 ml trockenem Frigen 4 g (21,5 mMol) Diphenylphosphin gelöst und dazu in der bereits früher beschriebenen Apparatur unter Stickstoff und bei Kühlung auf -78°C 4,05 g (21,5 mMol) Chlorschwefelsäure-trimethylsilylester gelöst in ca. 10 ml Frigen getropft. Es bildet sich ein hellgelber Festkörper, der beim Auftauen etwa bei 0°C in ein farbloses Öl übergeht und dabei Chlorwasserstoff abgibt. Das Öl, welches spezifisch leichter ist als Frigen, enthält nach dem Abtrennen im Scheidetrichter nur noch geringe Mengen an Chlorid. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß man das Ende der Reaktion daran erkennt, daß sich die beiden Schichten von Frigen und Ester nach Beendigung der HCl-Entwicklung erstmals völlig klar trennen. Von diesem Moment an gilt es dann, möglichst schnell bei der Isolierung des Produktes zu arbeiten, da bei Zimmertemperatur bereits eine merkliche Zersetzung und Schwefeldioxydentwicklung eintritt.

Läßt man die Substanz bei Zimmertemperatur und der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zugänglich, einige Zeit stehen, so scheiden sich nach und nach immer mehr farblose Kristalle aus.

Nach Lösen in Wasser wurden die Kristalle abgenutscht und aus Benzol umkristallisiert. Sie zeigen einen Fp. von 188°C , der sich mit dem von Diphenylphosphinsäure deckt. Beim Versuch, einen Mischschmelzpunkt mit reiner Diphenylphosphinsäure durchzuführen, tritt keine Depression ein. Um ganz sicher zu gehen, wurde noch eine quantitative Phosphoranalyse ausgeführt.

Phosphor: nach Wurzschmittaufschluß

Einwaage: 339,5 mg

Auswaage: 137,6 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 38,2 mg Phosphor = 11,3 % P (Theorie = 11,6)

Bewahrt man die unzersetzte Substanz vor dem Luftzutritt und hält sie im Schlenkrohr bei -78°C , so erstarrt sie dabei. Sie ist bei dieser tiefen Temperatur längere Zeit unzersetzt haltbar.

Quantitative Analyse von Diphenylphosphidoschwefelsäuretrimethylsilylester:

Schwefel: acidimetrisch mit (n/10) NaOH

1. Einwaage: 354,5 mg

Verbrauch: 21,6 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 34,6 mg Schwefel = 9,77 % S (Theorie = 9,46)

2. Einwaage: 465,5 mg

Verbrauch: 28,8 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 46,1 mg Schwefel = 9,9 % S (Theorie = 9,46)

Phosphor: nach Wurzschmittaufschluß und Abtrennung der Kieselsäure

Einwaage: 748,7 mg

Auswaage: 235,4 mg $Mg_2P_2O_7$

Dies entspricht: 65,5 mg Phosphor = 8,75 % P (Theorie = 9,17)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Diphenylphosphin mit Chlorschwefelsäuretrimethylsilylester entsteht unter HCl-Abspaltung in glatter Reaktion Diphenylphosphidoschwefelsäuretrimethylsilylester.

Versuch 37

Zweck: Versuch zur Bildung eines Ammoniumsalzes der Diphenylphosphidoschwefelsäure durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung der Säure in Dioxan.

Durchführung: In etwa 50 ml über Natrium getrocknetem Dioxan wurde unter Stickstoff etwa 1 g der Diphenylphosphidoschwefelsäure gelöst, mit Eiswasser gekühlt und rasch über festem Ätznatron getrockneter Ammoniak eingeleitet. Es scheiden sich voluminöse Flocken ab. Der Niederschlag wurde auf einer Fritte abgesaugt und im Hochvakuum bei ca. 50° C mehrere Stunden von Lösungsmittelresten befreit. Die so behandelte Substanz ließ sich klar in Wasser auflösen und reagierte gegen Indikatorpapier neutral.

Quantitative Analyse:

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphor- und des Schwefelgehaltes wurde eine abgewogene Menge in der Parrbombe aufgeschlossen und in einem Meßkolben auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt.

Phosphor: 50 ml Probe

Einwaage: 179,4 mg

Auswaage: 24,9 mg $Mg_2P_2O_7$

Dies entspricht: 6,93 mg Phosphor = 7,75 % P (Theorie = 8,35)

Schwefel: 50 ml Probe

Einwaage: 179,4 mg

Auswaage: 38,7 mg $BaSO_4$

Dies entspricht: 5,32 mg Schwefel = 5,9 % S (Theorie = 8,6)

Stickstoff:

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes erfolgte in einer Kjeldahlapparatur.

Einwaage : 224,6 mg

Verbrauch: 12,45 ml (n/10) HCl

Dies entspricht: 7,76 % Stickstoff (Theorie = 3,78 %)

Die Theorie ist jeweils für ein Addukt mit einem Mol Dioxan berechnet.

Ergebnis: Aus dem Atomverhältnis von S:P:N = 1:1,35:3,04 geht hervor, daß Ammonolyse eingetreten sein muß. Vermutlich war Feuchtigkeit nicht genügend ausgeschlossen.

Versuch 38

In gleicher Weise mißglückte ein Versuch, Diphenylphosphidoschwefelsäure mit Ammoniak in Aceton umzusetzen. Zu diesem Zweck war das Aceton mit Calciumchlorid vorbehandelt worden, um dann noch mit weißem Kupfersulfat scharf getrocknet zu werden.

Die Stickstoffanalyse des entstehenden Produkts, die einen Wert von 10,67 % gegenüber der Theorie von 4,95 % lieferte, zeigt auch hier eine eingetretene Ammonolyse auf. Ebenso erhält man mit Triäthylamin ein Produkt, das fast die dreifache Menge des theoretisch zu erwartenden Stickstoffs enthält.

Versuch 39

Zweck: Darstellung des Triäthylammoniumsalzes der Diphenylphosphidoschwefelsäure aus Diphenylphosphidoschwefelsäure und der stöchiometrischen Menge Triäthylamin in absolutem Äther.

Durchführung: Auf den Verdacht hin, daß die in Aceton noch enthaltene Feuchtigkeitsmenge für die Mißerfolge bei der Salzbildung verantwortlich sei, wurde nun absoluter über Lithiumalanat getrockneter Diäthyläther statt Aceton für die folgenden Versuche verwendet. Die Säure löst sich zwar in Äther nicht, jedoch genügt es, das sich bildende Ätherat durch Turbinieren mit dem Magnetührer

fein zu verteilen. Man gibt zu der eisgekühlten und unter Stickstoff befindlichen Mischung, die in 25 ml Äther 2,53 g der Diphenylphosphidoschwefelsäure enthält unter kräftigem Rühren 0,96 ml (9,48 mmol) über Äthkali destillierten Triäthylamins zu.

Das sich augenblicklich ausscheidende Salz wurde in einer Umkehrfritte unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit etwas Äther nachgewaschen. Die Aufbewahrung erfolgte im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} , da sich die Substanz als sehr hygroskopisch erwies. In Wasser läßt sich Triäthylaminodiphenylphosphidosulfat klar auflösen. Die Lösung reagiert neutral.

Quantitative Analyse des Salzes:

Zur quantitativen Bestimmung von Phosphor und Schwefel wurde je ein Wurzschmittaufschluß durchgeführt. Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgte elementaranalytisch.

Phosphor:

Einwaage: 183,5 mg

Auswaage: 55,7 mg $Mg_2P_2O_7$

Dies entspricht: 15,5 mg Phosphor = 8,2 % P (Theorie = 8,45)

Schwefel:

Einwaage: 164,3 mg

Auswaage: 92,5 mg $BaSO_4$

Dies entspricht: 13,3 mg Schwefel = 8,1 % S (Theorie = 8,72)

Stickstoff:

Einwaage: 10,870 mg

Aufgefangen: 0,4312 ml Stickstoff (718 mm/24,5° C)

Dies entspricht: 0,467 mg Stickstoff = 4,3 % N (Theorie = 3,8)

Ergebnis: Bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit gelingt die Salz-
bildung der Diphenylphosphidoschwefelsäure mit Triäthylamin in
recht befriedigender Weise.

9.) Darstellung und Analyse von Phenylphosphidoschwefelsäure,
deren Alkylestern, Silylestern und Salzen

Versuch 40

Zweck: Umsetzung von Phenylphosphin mit Chlorschwefelsäure in Frigen zur Bildung der solvatfreien Säure.

Durchführung: Es wurden 4 g (36,38 mmol) Phenylphosphin in 25 ml trockenem Frigen gelöst und unter Stickstoffatmosphäre auf -78°C abgekühlt.

Man tropft dann vorsichtig 4,24 g (36,38 mmol) Chlorschwefelsäure zu der gekühlten Lösung und spült mit etwa 5 ml Frigen nach. Es scheidet sich ein weißer Niederschlag, vermutlich Diphenylphosphoniumchlorsulfat, aus.

Beim Auftauen erfolgte bei zwei verschiedenen Versuchen einmal bei ca. -5°C , das andere Mal bereits bei -25°C stürmische Zersetzung unter HCl-Entwicklung. Es schied sich ein farbloses Öl auf dem Frigen ab, das immer noch den widerlichen Geruch des Phenylphosphins zeigte. Sobald beide Schichten sich geklärt hatten, wurde im Scheidetrichter die Trennung und Reinigung des Öls mit Waschfrigen vorgenommen. Beim Aufbewahren unter Stickstoff bei -78°C erstarrt die Substanz glasartig.

Quantitative Analyse der Phenylphosphidoschwefelsäure:

Schwefel: durch acidimetrische Titration mit (n/10) NaOH

1. Einwaage: 316,0 mg

Verbrauch: 30,95 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 49,5 mg Schwefel = 16,6 % S (Theorie = 16,8)

2. Einwaage: 338,0 mg

Verbrauch: 34,2 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 54,7 mg Schwefel = 16,2 % S (Theorie = 16,8)

Phosphor: nach Aufschluß

1. Einwaage: 804,0 mg

Auswaage: 452,7 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 126,0 mg Phosphor = 15,7 % P (Theorie = 16,3)

2. Einwaage: 334,3 mg

Auswaage: 189,3 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 52,7 mg Phosphor = 15,8 % P (Theorie = 16,3)

C-H Analyse:

Einwaage: 2,740 mg

Auswaage: 3,640 mg CO_2

Dies entspricht: 36,3 % Kohlenstoff (Theorie = 37,9 %)

Auswaage: 0,940 mg H_2O

Dies entspricht: 3,82 % Wasserstoff (Theorie = 3,68 %)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Phenylphosphin mit Chlorschwefelsäure in Frigen entsteht in glatter Reaktion Phenylphosphidoschwefelsäure, die bei -78°C aufbewahrt längere Zeit haltbar ist, aber bei Zimmertemperatur unter Abgabe von Schwefeldioxyd zerfällt.

Versuch 41

Zweck: Darstellung und Analyse des Monoätherats der Phenylphosphidoschwefelsäure.

Durchführung: Es galt zu untersuchen, ob das Diäthylätherat, das bei der Diphenylphosphidoschwefelsäure beim Reinigen mit Diäthyläther im Scheidetrichter zufällig entstanden war, auch bei der Phenylphosphidoschwefelsäure ohne weiteres zugänglich sei. Zu diesem Zwecke wurden als Lösungsmittel für 4 g (36,38 mmol) Phenylphosphin 25 ml absoluter Äther verwandt, die auf -78°C gekühlt wurden und dann mit 4,24 g (36,38 mmol) Chlorschwefelsäure langsam versetzt wurden. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der sich bei etwa 0°C langsam auflöste. Im gleichen Maße, indem der weiße Niederschlag verschwand, schied sich eine ölige Flüssigkeit unter dem Äther ab. Es handelte sich um das gewünschte Monoätherat der Phenylphosphidoschwefelsäure. Eine Chlorwasserstoffentwicklung konnte nicht wahrgenommen werden, da sich der Chlorwasserstoff vollständig im Äther löst. Die beiden Schichten lassen sich gut voneinander trennen, wenn man vermeidet, daß der Scheidetrichter zu warm wird, denn dann beginnt die Zersetzung und durch die Schwefeldioxydentwicklung werden beide Schichten untereinander gewirbelt.

Quantitative Analyse des Monoätherats:

Schwefel: nach Hydrolyse als Schwefelsäure acidimetrisch

1. Einwaage: 212,2 mg

Verbrauch: 16,4 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 26,2 mg Schwefel = 12,4 % S (Theorie = 12,1)

2. Einwaage: 304,5 mg

Verbrauch: 24,2 mg (n/10) NaOH

Dies entspricht: 38,8 mg Schwefel = 12,7 % S (Theorie = 12,1)

Phosphor: nach Wurzschnittaufschluß

Einwaage: 356,5 mg

Auswaage: 148,6 mg $Mg_2P_2O_7$

Dies entspricht: 41,4 mg Phosphor = 11,6 % P (Theorie = 11,75)

C-H Analyse:

Kohlenstoff:

Einwaage: 10,404 mg

Auswaage: 17,130 mg CO_2

Dies entspricht: 44,9 % Kohlenstoff (Theorie = 45,5 %)

Wasserstoff:

Einwaage: 10,404 mg

Auswaage: 5,620 mg H_2O

Dies entspricht: 6,04 % Wasserstoff (Theorie = 6,44)

Ergebnis: Auch das Monoätherat der Phenylphosphidoschwefelsäure konnte isoliert werden.

Versuch 42

Zweck: Da im Phenylphosphin am Phosphor noch zwei Wasserstoffatome sitzen, sollte es prinzipiell möglich sein, durch zweifache Chlorschwefelsäureabspeilung aus einem Molekül Phenylphosphin und zwei Molekülen Chlorschwefelsäure eine difunktionelle Phosphidoschwefelsäure darzustellen.

Durchführung: Zur Bildung der hypothetischen Phenylphosphidodischwefelsäure wurden in 40 ml absolutem Äther 4 g (36,38 mmol) Phenylphosphin gelöst und auf $-78^{\circ}C$ abgekühlt, dazu wurde langsam die doppelte Molmenge 8,48 g (72,6 mmol) Chlorschwefelsäure ge-

tropft. Es schied sich ein gelber Festkörper aus. Beim Auftauen bildete sich bei etwa 0°C nur wenig eines farblosen Öles, das spezifisch schwerer war als Äther. Erst durch Zugabe von Frigen konnte die Ausbeute des öligen Produktes erhöht werden. Die Dichte der Verbindung liegt zwischen derjenigen von Frigen und der von Diäthyläther.

Quantitative Analyse:

Schwefel: nach Hydrolyse als H_2SO_4 acidimetrisch

1. Einwaage: 382,6 mg

Verbrauch: 27,4 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 43,9 mg Schwefel = 11,5 % S (Theorie = 12,1)

2. Einwaage: 251,4 mg

Verbrauch: 19,0 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 30,4 mg Schwefel = 12,1 % S (Theorie = 12,1)

Phosphor: nach Wurzschmittaufschluß

Einwaage: 344,5 mg

Auswaage: 137,5 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 38,3 mg Phosphor = 11,1 % P (Theorie = 11,75)

Ergebnis: Auch bei Anwendung einer für die Bildung der Disäure notwendigen Molmenge an Chlorschwefelsäure bildet sich nur die Phenylphosphidomonoschwefelsäure.

Versuch 43

Zweck: Untersuchung der Bildungsmöglichkeit der Phenylphosphidodischwefelsäure durch ein Zweistufenverfahren.

Durchführung: Wenn man die Möglichkeit erwägt, daß die Voraussetzung für die Bildung der Säuren in einer Zwischenbildung der Phosphoniumsalze liegt, so wäre es denkbar, daß aus bereits gebildeter Phenylphosphidoschwefelsäure mit der molaren Menge an Chlorschwefelsäure unter Zwischenbildung eines Phosphoniumsalzes $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}_2\text{SO}_3\text{H}\right] \text{SO}_3\text{Cl}$ bei tiefer Temperatur eine Phenylphosphidodischwefelsäure entsteht.

Zuerst wurde in bekannter Weise aus 4 g (36,38 mmol) Phenylphosphin und 4,24 g (36,38 mmol) Chlorschwefelsäure die Phenylphosphido-

monoschwefelsäure in Frigen als Lösungsmittel hergestellt. Dann wurde ohne die Säure vorher zu isolieren, neuerdings ein Äquivalent Chlorschwefelsäure bei -78°C zugetropft. Da beim erneuten Auftauen auf Zimmertemperatur kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt wurde, erübrigt sich eine Analyse des Oles, denn es muß sich ja um ein Gemisch von Phenylphosphidoschwefelsäure und Chlorschwefelsäure handeln.

Ergebnis: Auch durch ein Zweistufenverfahren läßt sich keine zweite Sulfogruppe an den Phosphor des Phenylphosphins anbauen.

Versuch 44

Zweck: Herstellung des Methylesters der Phenylphosphidoschwefelsäure.

Durchführung: Man läßt zu 4 g (36,38 mmol) Phenylphosphin, das man in 20 ml Frigen gelöst und auf -78°C abgekühlt hat, unter kräftigem Rühren langsam eine Lösung von 4,73 g (36,38 mmol) Chlorschwefelsäuremethylester in 10 ml Frigen zutropfen. Bei der tiefen Temperatur bildete sich ein gelber Festkörper, der sich während des Auftauens stürmisch zu einem farblosen Öl und Chlorwasserstoff zersetzt. Nach Isolierung und Nachreinigung durch Waschen mit gekühltem Frigen wurde die Substanz bei -78°C im Schlenkrohr aufbewahrt. Sie wird dabei fest.

Quantitative Analyse:

Schwefel: nach Hydrolyse als H_2SO_4 acidimetrisch

1. Einwaage: 263,8 mg

Verbrauch: 25,2 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 40,3 mg Schwefel = 15,35 % S (Theorie = 15,7)

2. Einwaage: 254,8 mg

Verbrauch: 24,18 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 38,6 mg Schwefel = 15,2 % S (Theorie = 15,7)

Phosphor: nach Wurzschnittaufschluß

Einwaage: 302,4 mg

Auswaage: 160,9 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 44,8 mg Phosphor = 14,8 % P (Theorie = 15,2)

Versuch 45

Zweck: Bildung des Trimethylsilylesters der Phenylphosphidoschwefelsäure aus Phenylphosphin und Trimethylsilylchlorschwefelsäure.

Durchführung: Die Darstellung erfolgte in gleicher Weise wie beim Trimethylsilylester der Diphenylphosphidoschwefelsäure, dessen Darstellung unter Versuch 36 beschrieben wird.

Ansatz:

4 g (36,38 mmol) Phenylphosphin gelöst in 10 ml Frigen werden auf -78°C abgekühlt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren 6,86 g (36,38 mmol) Trimethylsilylschwefelsäure gelöst in 30 ml Frigen zugetropft. Die sich bildende feste Zwischenverbindung ist gelb. Bei etwa 0°C erfolgt die Zersetzung zu HCl und dem Trimethylsilylester der Phenylphosphidoschwefelsäure, der spezifisch leichter ist als Frigen.

Quantitative Analyse:

Schwefel: durch Hydrolyse als H_2SO_4 mit (n/10) NaOH

1. Einwaage: 500,9 mg

Verbrauch: 37,9 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 60,6 mg Schwefel = 12,1 % S (Theorie = 12,2)

2. Einwaage: 308,6 mg

Verbrauch: 22,3 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 35,7 mg Schwefel = 11,6 % S (Theorie = 12,2)

Phosphor: nach Aufschluß und Unlöslichmachen der Kieselsäure

Einwaage: 1041,2 mg

Auswaage: 415,6 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 115,7 mg Phosphor = 11,1 % P (Theorie = 11,65)

Ergebnis: Der Trimethylsilylester der Phenylphosphidoschwefelsäure ist aus Phenylphosphin und Trimethylsilylschwefelsäure leicht zugänglich.

Versuch 46

Zweck: Darstellung des Triäthylammoniumsalzes der Phenylphosphidoschwefelsäure aus Triäthylamin und Phenylphosphidoschwefelsäure in absolutem Äther.

Durchführung: Auf Grund der schlechten Erfahrungen, die bei der Darstellung des Triäthylammoniumsalzes der Diphenylphosphidoschwefelsäure mit Aceton und Dioxan gemacht wurden, führt man die Salzbildung am besten gleich in absolutem Äther aus. In Äther ist zwar Phenylphosphidoschwefelsäure ebensowenig löslich, wie Diphenylphosphidoschwefelsäure, aber durch kräftiges Rühren erreicht man trotzdem einen quantitativen Umsatz.

Aus einem Ansatz von 4 g (36,38 mMol) Phenylphosphin und 4,24 g (36,38 mMol) Chlorschwefelsäure wurde Phenylphosphidoschwefelsäure hergestellt und davon 2,3 g (12,1 mMol) in 25 ml Äther (über LiAlH_4 getrocknet) emulgiert und unter Eiskühlung und unter Stickstoff mit 1,22 g (12,1 mMol) Triäthylamin umgesetzt. Das entstandene weiße Salz, das unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und vom Lösungsmittel befreit wurde, gleicht in seinen Eigenschaften dem Triäthylammoniumdiphenylphosphidosulfat. Es ist sehr hygroskopisch, aber nicht mehr oxydationsempfindlich. Auch zeigt es keine Neigung, durch innermolekulare Redoxreaktion zu zerfallen.

Quantitative Analyse:

Schwefel: nach Wurzschnittaufschluß

Einwaage: 193,2 mg

Auswaage: 151,4 mg BaSO_4

Dies entspricht: 20,8 mg Schwefel = 10,8 % S (Theorie = 11,0)

Phosphor: nach Wurzschnittaufschluß

Einwaage: 214,4 mg

Auswaage: 77,9 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 21,7 mg Phosphor = 10,1 % P (Theorie = 10,6)

Stickstoff: elementaranalytisch

Einwaage: 2,843 mg ($25^\circ \text{C}/724 \text{ mm}$)

Aufgefangen: 0,121 ml red. N_2

Dies entspricht: 0,1302 mg Stickstoff = 4,58 % N (Theorie = 4,8)

Ergebnis: Unter Feuchtigkeitsausschluß kann man in Äther aus Triäthylamin und Phenylphosphidoschwefelsäure das Triäthylammoniumsalz der Phenylphosphidoschwefelsäure in großer Reinheit erhalten.

10.) Darstellung und Analyse von Diphenylphosphidoschwefelsäure
aus Schwefeltrioxyd und Diphenylphosphin

Daß der Grund für das Ausbleiben der Protonenwanderung, die bei der Umsetzung von Phosphinen mit Schwefeltrioxyd nur zu Addukten und nicht zu Phosphidoschwefelsäuren führte, in der ungenügenden Polarität des Lösungsmittels zu suchen war, wurde bereits an anderer Stelle erwähnt. Gibt man jedoch durch Zusatz von Diäthyläther dem Proton die Möglichkeit, als Ätherat zu wandern, so kann die Bildung der Phosphidoschwefelsäuren eintreten. Am übersichtlichsten Beispiel, nämlich bei der Bildung der Diphenylphosphidoschwefelsäure aus Diphenylphosphin und Schwefeltrioxyd soll diese Art der Bildung von Phosphidoschwefelsäuren stellvertretend für alle übrigen Möglichkeiten aufgezeigt werden.

Versuch 47

Zweck: Darstellung von Diphenylphosphidoschwefelsäure aus Schwefelsäureanhydrid und Diphenylphosphin unter Ausnützung der Protonenbeweglichkeit in Äther.

Durchführung: Als Ausgangsmaterialien dienen:

- a) Eine Frigen-SO₃-Lösung, deren Gehaltsbestimmung ergab, daß in 1 ml 2,46 mMol Schwefelsäureanhydrid enthalten sind.
- b) Reines Diphenylphosphin.
- c) Über LiAlH₄ getrockneter und destillierter Äther.

In einem 50 ml Schliffkolben wurden 4 g (21,5 mMol) Diphenylphosphin in einem Gemisch aus je 10 ml trockenem Frigen und absolutem Äther gelöst und auf -78° C abgekühlt. Dazu wurden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 8,74 ml der Frigen-SO₃-Lösung (21,5 mMol SO₃) getropft. Es scheidet sich das gelbe Addukt, welches schon mehrfach isoliert wurde ab. Steigert man die Temperatur langsam gegen 0° C, so verschwindet das gelbe Addukt und es scheidet sich ein farbloses Öl aus, das nur unter großen Verlusten im Tropftrichter vom Lösungsmittel zu trennen ist, da es stark an der Glaswand haftet.

Das isolierte bei -78°C im Schlenkrohr aufbewahrte Produkt wurde analysiert:

Quantitative Analyse:

Schwefel: nach Hydrolyse als H_2SO_4 mit (n/10) NaOH

Einwaage: 150,0 mg

Verbrauch: 8,6 ml (n/10) NaOH

Dies entspricht: 13,75 mg Schwefel = 9,18 % S (Theorie = 9,42)

Phosphor: nach Wurzschnittaufschluß

Einwaage: 295,2 mg

Auswaage: 94,0 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dies entspricht: 26,2 mg Phosphor = 8,9 % P (Theorie = 9,1)

Ergebnis: Es bildet sich aus Diphenylphosphin und Schwefelsäureanhydrid in Gegenwart von Äther das Monoätherat der Diphenylphosphidoschwefelsäure.

11.) Versuche zur Darstellung der Diphenylphosphidoschwefelsäure aus Diphenylphosphinlithium und Chlorschwefelsäure

Versuch 48

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Diphenylphosphinlithium zur Darstellung von Diphenylphosphidoschwefelsäure.

Durchführung: Zur Darstellung von Diphenylphosphinlithium wurden 5 g (26,9 mmol) Diphenylphosphin unter Stickstoff in einem Schliffkolben vorgelegt und ein Rückflusskühler aufgesetzt. Dazu wurden vorsichtig 24,2 ml (26,9 mmol) einer Lithiumbutyllösung in Äther gegeben. Es tritt Reaktion unter Aufsieden des Äthers ein. Die Bildung von Diphenylphosphinlithium erkennt man an der Gelbfärbung des Äthers. Es wurde zuletzt noch eine halbe Stunde am Rückfluss erhitzt und dann der Äther abdestilliert. Diphenylphosphinlithium hinterbleibt als gelber Festkörper.

Um eine schonende Umsetzung des Diphenylphosphinlithiums mit Chlorschwefelsäure vornehmen zu können, wurde versucht, das Salz in Frigen 11 aufzuschlämmen. Unter Aufzischen trat jedoch Reaktion mit dem Lösungsmittel ein und es schied sich ein dunkelbrauner Bodenkörper ab.

Ergebnis: Da Diphenylphosphinlithium mit Frigen reagiert, mußte die Umsetzung in Diäthyläther versucht werden.

Versuch 49

Zweck: Umsetzung von Diphenylphosphinlithium mit Chlorschwefelsäure in Diäthyläther.

Durchführung: Von der unter Versuch 48 beschriebenen Lithiumbutyllösung wurden wieder 24,4 ml (26,9 mMol) verwendet und mit 5 g (26,9 mMol) Diphenylphosphin in 30 ml Äther zusammengegeben. Unter lebhafter Butanentwicklung bildete sich Diphenylphosphinlithium.

Die Lösung wurde nach beendeter Reaktion auf -78°C abgekühlt und vorsichtig 3,12 g (26,9 mMol) Chlorschwefelsäure hinzugefügt. Die eintretende Reaktion wird äußerlich bemerkbar durch heftige CO_2 -Entwicklung im Kühlbad.

Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches auf 0°C und Versetzen mit etwa 50 ml Frigen, schied sich an der Oberfläche eine weiße Schmiere ab. Sie konnte im Scheidetrichter von der übrigen Lösung abgetrennt und sodann einer qualitativen Untersuchung unterzogen werden.

Qualitative Untersuchung:

Bei Zimmertemperatur gibt das Gemisch laufend SO_2 ab, in Wasser aufgelöst läßt sich mit Silbernitrat Chlorid nachweisen. Mit Bariumchloridlösung versetzt, fällt Bariumsulfat aus. Außerdem reagiert die wässrige Lösung stark sauer und zeigt die charakteristische rote Flammenfärbung des Lithiums.

Ergebnis: Da Diphenylphosphidoschwefelsäure gegen hohe Temperaturen und gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist, läßt sich keine weitere Trennung des Gemisches durchführen. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um ein Gemisch von Lithiumchlorid und Diphenylphosphidoschwefelsäure.

D. Zusammenfassung

=====

Es war der Zweck vorliegender Arbeit, das Verhalten von Phosphorwasserstoff und substituierten Phosphorwasserstoffen gegenüber Schwefeltrioxyd und Chlorschwefelsäure zu untersuchen und dabei die Existenzmöglichkeit der bisher noch unbekannten Phosphidoschwefelsäure zu prüfen.

Der prinzipielle Unterschied zwischen der schon lange bekannten Amidoschwefelsäure und der zunächst noch hypothetischen homologen Phosphidoschwefelsäure besteht darin, daß letztere, wenn sie überhaupt existiert, sich nicht wie die Amidoschwefelsäure als inneres Salz stabilisieren kann und deshalb sehr unbeständig sein muß. Die Basizität des Phosphorwasserstoffs ist dazu viel zu gering, was sich ja auch in der Nichtexistenz eines Phosphoniumsulfats zeigt.

Zunächst wurde reiner Phosphorwasserstoff mit trockenem Schwefeltrioxyd umgesetzt. Ein Addukt $\text{PH}_3 \cdot \text{SO}_3$ konnte dabei trotz vielfacher Variation der Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden. Die Reaktion führte immer zu einer Oxydation des Phosphorwasserstoffs unter Bildung von elementarem Phosphor; als Reaktionsprodukte des Schwefeltrioxyds wurden Schwefeldioxyd, elementarer Schwefel und sogar Schwefelwasserstoff gefunden.

Setzt man Phosphorwasserstoff bei tiefen Temperaturen in Frigen 11 mit Chlorschwefelsäure um, dann wird dabei nach:

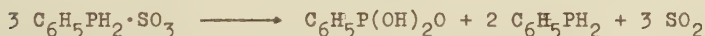


unter Chlorwasserstoffentwicklung freie Phosphidoschwefelsäure gebildet. Sie ist unlöslich in Frigen und fällt als farbloses Öl aus. Die durch das Vorliegen von Phosphor in der Oxydationsstufe -3 und von Schwefel von der Oxydationsstufe +6 bedingte Unbeständigkeit der neuen Verbindung ist so groß, daß bei allen Versuchen zu ihrer Isolierung in reinster Form explosionsartige Zersetzungen eintraten.

Phenylphosphin reagiert in geeigneten Lösungsmitteln mit Schwefeltrioxyd bei tiefen Temperaturen unter Bildung eines festen hellgelben Adduktes nach:

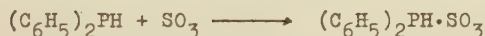


Diese Verbindung zerfällt bereits weit unterhalb von Zimmertemperatur nach:



in Phenylphosphonsäure, Phenylphosphin und Schwefeldioxyd.

Etwas beständiger ist das unter analogen Bedingungen nach:



aus Diphenylphosphin und Schwefeltrioxyd gewonnene feste gelbe Addukt, das ebenfalls noch unter 0°C thermisch in Diphenylphosphinsäure und Schwefeldioxyd gespalten wird.

Erwartungsgemäß ist das nach



aus Triphenylphosphin und Schwefeltrioxyd erstmals gewonnene feste Addukt das beständigste Glied dieser Reihe. Es zerfällt erst oberhalb 0°C .

Analog den Phenylphosphinen reagieren auch Phenyldichlorphosphin und Diphenylchlorphosphin mit Schwefeltrioxyd unter geeigneten Bedingungen nach



unter Bildung fester farbloser Addukte.

Diese Addukte zerfallen beim Auftauen quantitativ in Schwefeldioxyd und das entsprechende Phosphoroxychlorid nach:



Bei den bisherigen Umsetzungen von substituierten Phosphinen mit Schwefeltrioxyd waren nur Addukte, nicht aber die dazu isomeren durch Protonenwanderung theoretisch entstehenden Phosphidoschwefelsäuren erhalten worden. Setzt man Diphenylphosphin bei tiefen Temperaturen in Frigen mit Chlorschwefelsäure um, so entsteht dabei nach:



die Diphenylphosphidoschwefelsäure und Chlorwasserstoff.

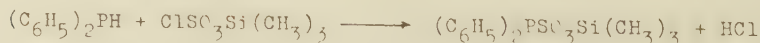
Das in Frigen unlösliche Öl kann im Scheidetrichter abgetrennt werden. Mit Äther entsteht aus der freien Säure das Monoätherat. Die Verbindung kann bei tiefen Temperaturen unzersetzt aufbewahrt werden, während sie bei Zimmertemperatur langsam unter Schwefeldioxydabgabe zerfällt.

In Analogie zur Darstellung der freien Säure entsteht aus Chlorschwefelsäuremethylester und Diphenylphosphin nach:



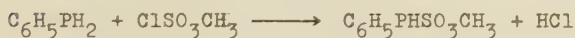
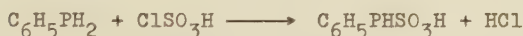
der Methylester der Diphenylphosphidoschwefelsäure, der wieder als ölige Flüssigkeit anfällt.

Nach der gleichen Methode kann auch ein Trimethylsilylester erhalten werden, dessen Darstellung in folgender Gleichung wiedergegeben ist:



Setzt man die Diphenylphosphidoschwefelsäure unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß in Äther mit Triäthylamin um, dann entsteht dabei das rein weiße, kristalline Triäthylammoniumsalz, das bei Zimmertemperatur beständig ist.

Völlig analog zum Diphenylphosphin reagiert Phenylphosphin mit Chlorschwefelsäure, Chlorschwefelsäuremethylester und Chlorschwefelsäuretrimethylsilylester. Es entstehen dabei nach folgenden Gleichungen:



die Phenylphosphidoschwefelsäure, der Phenylphosphidoschwefelsäuremethylester und der Trimethylsilylester der Phosphidoschwefelsäure. Diese Verbindungen sind bei tiefen Temperaturen haltbar und zersetzen sich bei Raumtemperatur langsam.

Nachdem durch die Umsetzung von Phenylphosphin mit Chlorschwefelsäure und ihren Derivaten die Existenz von substituierten Phosphidoschwefelsäuren nachgewiesen worden war, wurde versucht, diese Säuren auch durch Zusatz von Äther zu den oben beschriebenen Addukten von Phosphinen an Schwefeltrioxyd darzustellen. Äther sollte eine Protonenwanderung und somit die Umlagerung der Addukte in die isomere Säure ermöglichen. Das ist in der Tat der Fall. Bei der Umsetzung von Diphenylphosphin mit Schwefeltrioxyd in einem Frigen-Äthergemisch entsteht zunächst wieder das feste gelbe Addukt, das sich beim Steigen der Temperatur dann in das ölige, farblose Monoätherat der Diphenylphosphidoschwefelsäure umlagert, das mit dem aus Diphenylphosphin und Chlorschwefelsäure hergestellten Produkt identisch ist.

E. Literatur

=====

1. F. RASCHIG, Liebigs Ann. Chem. 241 209 (1887)
2. P. GENGEMBRE, Mem. Acad. 10 651 (1785)
3. R. KIRWAN, Phil. Trans. 76 11 (1786)
4. P. THÉNARD, Ann. Chim. Phys. 14 (3) 5 (1815)
5. H. ROSE, Pogg. Ann. 24 140 (1832)
6. H. ROSE, Ann. Chim. Phys. 51 15 (1832)
7. B. AIMÉ, J. prakt. Chem. 6 79 (1835)
8. B. AIMÉ, J. Pharm. 21 86 (1835)
9. H. ROSE, Pogg. Ann. 32 98 (1834), 46 175 (1839)
10. G. MAGNUS, Pogg. Ann. 10 491 (1827)
11. F. C. VOGEL, Schw. J. 4 121 (1812)
12. R. APPEL, M. GOERING, Z. anorg. allg. Chem. 265 312,
320 (1951)
13. P. BORINSKY, Dissertation München (1909) S. 8
14. K. HARING, Dissertation Leipzig (1910) S. 12
15. A. W. LAUBENGAYER, G. F. CONDIKE, J. Am. Chem. Soc.
70 2274 (1948)
16. E. WIBERG, U. HEUBAUM, Z. anorg. allg. Chem. 225 270
(1935)
17. A. STOCK, E. POHLAND, Ber. dtsh. chem. Ges. 59 2210
(1926)
18. E. L. GAMBLE, P. GILMONT, J. Am. Chem. Soc. 62 717
(1940)
19. D. R. MARTIN, Chem. Rev. 34 461 (1944)
20. M. BESSON, Compt. rend. 110 80 (1890)
21. W. KLEMM, E. TANKE, Z. anorg. allg. Chem. 200 346 (1931)
22. R. HOLTJE, F. MEYER, Z. anorg. allg. Chem. 197 93 (1931)
23. W. BILTZ, E. KEUNECKE, Z. anorg. allg. Chem. 147 171 (1925)
24. M. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 289 152 (1957)
25. CH. P. SMITH, J. Am. Chem. Soc. 46 2155 (1924)
26. CH. P. SMITH, ibid.
27. I. M. A. DE BRUYNE, CH. P. SMITH, J. Am. Chem. Soc.
57 1203 (1935)
28. H. E. WATSON, Proc. roy. Soc. (London) 117 43 (1927)
29. L. PAULING, The Nature Of The Chemical Bond, Cornell
University Press (1948), p. 60

30. M. SCHMIDT, G. Talsky, Ber. dtsh. chem. Ges. 92 1526 (1959)
31. P. BAUMGARTEN, Die Chemie 55 116 (1942)
32. P. BAUMGARTEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 64 1503 (1931)
33. P. BAUMGARTEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 62 823 (1929)
34. P. BAUMGARTEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 59 1166 (1926)
35. W. TRAUBE, Angew. Chem. 38 442 (1925)
36. R. BEHREND, Ber. dtsh. chem. Ges. 14 1810 (1881)
37. R. BEHREND, Ber. dtsh. chem. Ges. 15 1610 (1882)
38. R. BEHREND, Liebigs Ann. Chem. 222 116 (1884)
39. L. F. AUDRIETH, M. SVEDA, H. H. SISLER, M. I. BUTLER, Chem. Rev. 26 64 (1940)
40. H. H. SISLER, M. I. BUTLER, L. F. AUDRIETH, Inorg. Synth. Vol. II, p. 176
41. E. BAMBERGER, E. HINDERMAN, Ber. dtsh. chem. Ges. 30 654 (1897)
42. R. PIRIA, Liebigs Ann. Chem. 78 31 (1851)
43. H. WEIL, E. MOSER, Ber. dtsh. chem. Ges. 55 732 (1922)
44. R. H. WILLIAMS, L. A. HAMILTON, J. Am. Chem. Soc. 74 5418 (1952)
45. B. B. HOUNT, B. C. SAUNDERS, J. Chem. Soc. (London) 2413 (1957)
46. G. MÜLLER, Dissertation München 1959
47. R. APPEL, W. HUBER, Ber. dtsh. chem. Ges. 89 386 (1956)
48. A. WENGHÖFER, J. prakt. Chem. 31 2 (1803)
49. F. BEILSTEIN, E. WIEGAND, Ber. dtsh. chem. Ges. 16 1264 (1883)
50. P. BAUMGARTEN, A. H. KRUMMACHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 67 1257 (1934)
51. J. WAGNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 19 1157 (1886)
52. O. W. WILCOX, Am. chem. J. 32 459 (1904)
53. W. TRAUBE, Ber. dtsh. chem. Ges. 23 1654 (1890)
54. C. PAAL, F. KRETSCHMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 27 1244 (1894)
55. C. PAAL, H. JANICKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 28 3161 (1895)
56. G. TAMMANN, Z. Elektrochemie 8 158 (1902)
57. H. NIEBERGALL, Ber. dtsh. chem. Ges. 90 1235 (1957)
58. M. SCHMIDT, G. Talsky, Z. anorg. allg. Chem. 303 210 (1960)
59. M. SCHMIDT, G. Talsky, Ber. dtsh. chem. Ges. 93 719 (1960)

60. K. FUCHS, E. KATSCHER, Ber. dtsh. chem. Ges.
60 2292 (1927)
61. M. SCHMIDT, H. BIPP, Z. anorg. allg. Chem. 303 202 (1960)
62. M. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 289 158 (1957)
63. G. CUNEO, Rend. accad. Linc. 32 230-237 (1923)
64. Chem. Zentr. 95 354 (1924)
65. E. WIBERG, G. MÜLLER-SCHIEDMAYER, Ber. dtsh. chem. Ges.
92 2372 (1959)
66. L. HORNER, P. BECK, Ber. dtsh. chem. Ges. 93 1371 (1960)
67. G. M. KOSOLAPOFF, Organo-phosphorus Compounds J. Wiley
a. Sons New York (1950) p. 162
68. ibid. p. 170
69. A. MICHAELIS, A. LINK, Liebigs Ann. Chem. 207 209 (1881)
70. M. TRAUTZ, K. EHLMANN, J. prakt. Chem. (N. F.)
142 91 (1935)
71. P. SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 69 352 (1869)
72. H. ERDMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 26 1990 (1893)
73. W. PRANDTL, P. BORINSKY, Z. anorg. allg. Chem.
62 24, 28 (1909)
74. C. R. SANGER, E. R. RIEGEL, Z. anorg. allg. Chem.
76 79, 91 (1912)
75. K. PICHL, Dissertation München (1960)
76. U. WANNAGAT, W. LIEHR, Z. anorg. allg. Chem. 297 129
(1958)
77. W. KUCHEN, H. BUCHWALD, Ber. dtsh. chem. Ges.
92 227 (1959)
78. H. LUX, Anorganisch-chemische Experimentierkunst,
J. A. Barth Leipzig (1954) S. 62
79. M. SCHÜTZE, Angew. Chem. 70 697 (1958)
80. H. LUX, Anorganisch-chemische Experimentierkunst,
J. A. Barth Leipzig (1954) S. 62
81. H. ROSE, Pogg. Ann. 6 199 (1826), 46 633 (1839)
82. P. POYEN, K. HILL, Z. anorg. allg. Chem. 229 98 (1936)
83. R. ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie Bd. 3 (1907) 395
84. A. v. BAYER, Liebigs Ann. Chem. 155 269 (1870)
85. A. W. v. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 6 286 (1873)
86. J. HORVAT, A. FURST, J. Am. Chem. Soc. 74 562 (1952)
87. W. KUCHEN, H. BUCHWALD, Angew. Chem. 68 791 (1956)
88. B. BUCHNER, L. B. LOCKHART, Organic Syntheses Vol 31 p. 88
89. J. MEISENHEIMER, H. GLAVE, H. GREESKE, A. SCHORNING,
E. VIEWEG, Liebigs Ann. Chem. 449 228 (1926)
90. A. HIGGINS, P. VOGEL, W. G. CRAIG, J. Am. Chem. Soc. 77
1864 (1955)

91. C. STUEBE, W. M. LE SUER, R. G. NORMAN, J. Am. Chem. Soc.
77 3526 (1955)
92. J. DODONOW, H. MEDOX, Ber. dtsh. chem. Ges. 61 907
(1928)
93. Organic Syntheses Vol. 1, p. 554
94. Organic Syntheses Vol. 1, p. 228
95. G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie
(1954) S. 608
96. C. M. SUTER, P. B. EVANS, M. KIEFER, J. Am. Chem. Soc.
60 538 (1938)
97. W. FOERST, Neuere Methoden der präparativen organischen
Chemie I, Verlag Chemie Berlin (1943) S. 473
98. H. NÖTH, Privatmitteilung
99. H. LUX, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse,
Verlag J. F. Bergmann (1959) S. 48
100. H. LUX, ibid. S. 61
101. B. WURZSCHMITT, W. ZIMMERMANN, Fortschr. Chem. Forsch.
1 485 (1950)
102. B. WURZSCHMITT, Chemikerzeitung 74 356 (1950)
103. H. LUX, ibid. S. 52

Lebenslauf

Am 20. Juli 1934 wurde ich, Hansjörg Bipp, als Sohn des jetzigen Oberst a.D. Georg Bipp und seiner Ehefrau Ilse, geb. Marte, in München geboren.

Im Jahre 1938 wurde mein Vater als Lehrgangsleiter an die Artillerieschule nach Jüterbog bei Berlin versetzt. Dort besuchte ich die Volksschule von 1939 bis 1943 und trat dann in die Oberschule über. 1945 übersiedelten meine Mutter und ich nach Lindau/B., wo mein Vater nach Entlassung aus französischer Kriegsgefangenschaft eine neue Tätigkeit als Leiter der Vermessungsabteilung des städtischen Bauamtes fand. Nach Besuch der Oberrealschule in Lindau/B. legte ich im Jahre 1952 die Reifeprüfung ab.

Ich begann meine Studien in München im Wintersemester 1952/53. Nach 2 Semestern Studium an der Hochschule in Regensburg immatrikulierte ich mich wieder in München. Im November 1954 legte ich dort die Diplomchemikervorprüfung und im November 1956 die Diplomchemikerhauptprüfung ab. Seitdem fertigte ich im anorganisch chemischen Institut der Universität München unter Anleitung von Herrn Priv. Doz. Dr. M. Schmidt meine Diplom- und Doktorarbeit an.

